UNIVERSITY OF MAINE
LIBRARY

Class no. 540.5
Book no. J19
Accession no. 47,934

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
UNIV. OF MAINE

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF ILLINOIS

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Für 1897

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1901

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer

Für 1897

Zweiter Theil

Organische Chemie: Fettreihe; Aromatische Reihe bis Aetherische Oele einschliesslich der zugehörigen analytischen Methoden

---

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1901

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Organische Chemie.

Verbindungen der Fettreihe:

Seite

Neue Methode der Schmelzpunktsbestimmung; Schmelzpunkte einiger organischer Verbindungen 1043
Trocknen empfindlicher organischer Stoffe; Naphtaofen für Elementaranalyse 1044
Elementaranalyse unter Druck im Autoclaven 1045
Elementaranalyse mit Hülfe der Berthelot'schen Bombe 1046
Vereinfachung der organischen Elementaranalyse 1047
Verwendung von Kupferoxydasbest bei der organischen Elementaranalyse; Elementaranalyse von Kohlen; Verbrennung organischer Substanzen auf nassem Wege; quantitative Bestimmung von Kohlenstoff, Halogenen und Stickstoff mittelst Alkalipersulfaten . 1048
Bestimmung der im Wasser enthaltenen organischen Materie durch Kaliumpermanganat; Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung und Fehlerquelle dabei; directe Trennung und quantitative Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen . . 1049
Prüfung officineller Arzneimittel; allgemein anwendbare Methode der Bestimmung von Acetylgruppen in organischen Verbindungen . 1050
Ein Beitrag zur Nomenclatur 1051
Nomenclatur der organischen Chemie 1052
Isomeriearten bei den Homologen der Paraffinreihe; über das Problem, die Anzahl der isomeren Paraffine von der Formel C_nH_{2n+2} zu bestimmen 1053
Isomeriemöglichkeiten in der Paraffinreihe 1054
Isomerien in der Paraffinreihe 1055
Organische Verbindungen des vierwerthigen Sauerstoffs; Verbrennungswärmen einiger organischer Verbindungen; Lösungswärmen einiger Kohlenstoffverbindungen 1056
Affinitätsgröfsen einiger organischer Säuren 1057
Affinitätsconstanten organischer Säuren; aliphatische Kohlenstoffketten 1058
Ein Oxydations- und Chlorirungsverfahren 1059
Verbesserte Ausbeuten nach der Synthese von Friedel-Crafts; einige Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution 1060
Pharmakodynamische Wirkung chemischer Verbindungen in ihrer Abhängigkeit von der Constitution; Uebersicht der neuen Farbstoffe vom Standpunkte ihrer Verwendung in der Färberei; Bericht über die Schweizerische National-Ausstellung zu Genf . . 1061
Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe; zum Studium der Explosivstoffe; Verbesserung in der Darstellung von Sicherheitsexplosivstoffen; neues rauchloses Pulver; Darstellung von Sprengstoffen 1062

47934

Seite

Darstellung neuer Sprengstoffe; ein Explosivstoff; Versuchsresultate mit Sprengstoffen 1063
Sprengstoffe aus Trinitrokresolammonium und Ammoniumnitrat; chemische Stabilität von Nitrokörper-Explosivstoffen 1064
Prüfung von Explosivstoffen 1065
Einige explosive Gemische 1066

Kohlenwasserstoffe:

Entwickelung brennbarer Gase in Metallgruben, namentlich in der Grube von Portpéau; Roherdöle verschiedener Herkunft; Zusammensetzung des Petroleums von Ohio und Canada 1067
Chemie des Petroleums aus dem Boreas grit; Kohlenwasserstoffe aus amerikanischem Petroleum; Raffinirung der Mineralöle mit Wasserglas 1068
Reinigung von Erd-, Schwelertheer- und Steinkohlentheerölen; Lima-Ohio-Petroleum; Entschwefelungsversuche von Mineralölen . . . 1069
Chemie der naphtabildenden Processe 1070
Ueber das Vorkommen von Stickstoff im Erdöl als unumstöfslicher Beweis für dessen Abstammung aus organischen Stoffen; Steinölbildung 1071
Entstehung des Erdöls und Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe 1072
Bildung von Olefinen, Naphtenen und Benzolkohlenwasserstoffen durch Destillation der Fette unter Ueberdruck; Zersetzung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe durch mäfsige Hitze 1073
Zersetzung der Kohlenwasserstoffe durch Hitze 1074
Chemisches Verhalten der Erdöle; trockene Destillation von Leinöl; Theorie der pyrogenen Reactionen aliphatischer Kohlenwasserstoffe 1075
Theorie der pyrogenen Reactionen aliphatischer Kohlenwasserstoffe . 1076
Zersetzung von Heptan und Octan bei hohen Temperaturen 1077
Zusammensetzung der schottischen Schiefertheeröle, ein Beitrag zur Theorie der Theerbildung 1078
Künstliche Darstellung von Asphalt aus Petroleum; über die specifische Wärme der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} des pennsylvanischen Petroleums bei constantem Volumen 1079
Butane und Octane in amerikanischem Petroleum 1080
Natur der Naphtene des russischen Petroleums; neue Bestandtheile der kaukasischen Naphta 1081
Ueberführung der cyklischen Amine in Kohlenwasserstoffe; Hexanaphten und seine Derivate; einheitliche Untersuchungsmethoden in der Mineralölindustrie; leichtes Campheröl als Petroleumzusatz 1082
Oelprüfung; aus der Praxis des Mineralölchemikers; Dissociation erdölsaurer Salze und die Bestimmung freier Säure in Mineralölen . 1083
Prüfung der Vaseline; Bestimmung des Paraffins in hochsiedenden Destillationsproducten des Rohpetroleums; Paraffinbestimmung . 1084
Quantitative Bestimmung von Paraffin in Rohöldestillaten; einheitliche Untersuchungsmethoden von Schmiermitteln 1085

Seite

Analyse und Chemie des Asphalts; Bestimmung des Flammpunktes von Mineralölen 1086
Analyse von Asphalt 1087
Darstellung von Methylen; Einwirkung von Nickel auf Aethylen; Darstellung des Tetramethyläthylens nach Baeyer-Thiele . . 1088
Synthese und Constitution des Isoprens 1089
Constitution von Isopren; geometrisch isomere Pseudobutylene . . . 1090
Derivate des Diamylens und des Isodibutylens; automatischer Apparat zur Erzeugung von Acetylen 1091
Demonstrationsapparat für Acetylenentwickelung; Anwendung des Acetylens 1092
Nachvergasung in Acetylenentwickelungsapparaten; Reinigung von Acetylen 1093
Anwendung des Acetylens zur Beleuchtung; neue Aufspeicherungsmethode für Acetylen 1094
Verhalten des Acetylens gegen Reagentien; Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid 1095
Analyse des technischen Calciumcarbids und Acetylens und Reinigung des letzteren 1096
Ist Acetylen ein Elektrolyt? 1097
Leitfähigkeit von Lösungen des Acetylens in Wasser; Bildung gemischter Hydrate von Acetylen und einiger anderer Gase; Explosion von Acetylen mit weniger als dem eigenen Volumen Wasser 1098
Lösungen des Acetylens und deren explosive Eigenschaften; Fortpflanzung der Zersetzung des reinen Acetylens 1099
Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen; Einwirkung des Acetylens auf Cuprisalze 1100
Einwirkung des Acetylens auf Kupfersulfat; Einwirkung von Acetylen auf Silbernitrat 1101
Einwirkung von Acetylen auf Silbernitrat; Verfahren zur Bestimmung des Acetylens, anwendbar für die Kohlenwasserstoffe der Formel R–C≡C–H; Darstellung von Allylen und Einwirkung von Magnesium auf organische Verbindungen 1102
Ueber das Methylallen 1103
Bildung von Diacetylenyl (Butadinin) aus Kupferacetylid 1104

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe:

Magnesiumnitrid als Reagens 1105
Experimentaluntersuchung über die Hydrate der Gase 1106
Verhalten von Dihalogeniden gegen alkoholisches Kali 1107
Zersetzung von Chloroform, Bromoform und Chloral durch Kalilauge 1108
Quantitative Bestimmung von Chloroform in Leichentheilen; Untersuchung des Chloroforms 1109
Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff etc.; über die Reinigung des käuflichen Tetrachlorkohlenstoffs und über eine Reaction desselben 1110

Seite

Wirkung des Chlors auf Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid 1111
Wirkung des Broms auf Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid; Wirkung des Chlors auf Pentachloräthan in Gegenwart von Aluminiumchlorid; Wirkung des Chlors auf Acetylentetrabromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid 1112
Ueber einige Fluorbromderivate mit C_2 1113
Fluorbromderivate mit C_2 . . . . . 1114, 1115
Isomere Dibromäthylene 1116
Untersuchungen über die Epidibromhydrine und die Propargylverbindungen 1117
Epidibromhydrine 1118
Bromderivate des Propans 1119, 1120
Brompropargylverbindungen 1121
Jodpropinol, Brombutensäure 1122
Bildung von Ketopentamethylen aus Vinyltrimethylenbromid; Stereoisomere der Formel $CH_3CBr:CH.CH_3$ 1123
Einwirkung von Bromwasserstoff auf Butallylmethylcarbinol; neue gemischte Trimethylenverbindungen 1124
Elektrolytische Darstellung des Jodoforms 1125, 1126, 1127
Zersetzung von Jodoform durch das Licht 1128
Die Methoden zum Nachweis des Jodoforms in den chirurgischen Medicamenten; Sterilisation des Jodoforms 1129
Dijodacetylen und Tetrajodäthylen 1130
Acetylendijodid 1131

Nitroderivate:

Darstellung von Bromnitromethan; einige aliphatische Nitroverbindungen 1132
Nitropropylen, Tetrachlornitropropan 1133

Alkohole:

Eine neue Reaction zur Unterscheidung primärer, secundärer und tertiärer Verbindungen 1134
Aluminiumalkoholate; veränderte Form des Ebullioskops 1135
Einwirkung von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid 1136
Magnesiummethylat 1137
Vorkommen von Aethylalkohol im rohen Holzgeist; künstlicher Alkohol 1138
Gewinnung von aldehydfreiem Spiritus durch einmalige Reinigung; technische Rectification organischer Producte 1139
Anwendung von Calciumcarbid zur Darstellung von absolutem Alkohol; rationelle Denaturirung des Alkohols; die im Fuselöl enthaltenen Basen 1140
Wirkung von Chlor auf Aethylalkohol 1141
Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Alkohole; die sogenannten Hydrate des Isopropylalkohols 1142

Seite
Bildung des Amylalkohols bei technischen Gährungsprocessen 1143
Verschiedene Trimethylverbindungen; Synthese des Trichlormethylisopropylcarbinols und sein Verhalten gegen Kalilauge 1144
Anesin; nitrirte Alkohole 1145
Nitrirte Alkohole 1146
Nitrirte Alkohole; einige Derivate des primären Nitropropans . . . 1147
Nitroalkohole 1148
Nitrirte Alkohole; Derivate des primären Nitroisobutans 1149
Biologische Verbrennung des Propylglycols; Beschreibung des Nitroisobutylglycols 1150
Gewinnung des Glycerins; Di- und Epichlorhydrin; Constitution des Pentaerythrits; Quercit 1151

Wein, Branntwein, Bier:

Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie des Weines, sowie der Nahrungsmittel; Zusammensetzung eines jungen und eines sauer gewordenen Rothweines derselben Kelterung 1152
Oxydation der Weine; Brechen der Weine, beruhend auf der Rolle des Eisens 1153
Löslichkeit des rothen Traubenfarbstoffs und die Sterilisation der Fruchtsäfte; Untersuchung von Süd- und Süfsweinen 1154
Ueber Tokayer Weine 1155
Tokayer Weine 1156
Beurtheilung der Weine auf Grund ihres Gehaltes an flüchtiger Säure 1157
Untersuchung des Weines 1158
Fluorverbindungen im Wein; Gehalt der Weine an schwefliger Säure 1159
Nachweis der Salpetersäure in den Weinen zur Ermittelung des Wasserzusatzes; einfache Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure im Wein, insbesondere Süfswein; Alkoholbestimmung im Wein 1160
Alkoholbestimmung, auch nach Tabarie; Destillation sehr verdünnter Mischungen von Alkohol und Wasser; Anwendung auf die Bestimmung alkoholischer Lösungen, die nur $^1/_{3000}$ bis $^1/_{10000}$ enthalten 1161
Nachweis des Glycerins; analytisches Weinglycerin 1162
Verhalten des Glycerins gegen Metalloxyde, ein Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Glycerins 1163
Bestimmung von Glycerin, auch sehr kleiner Mengen; Bestimmung des Glycerins in Rohglycerinen und Unterlaugen 1164
Abtrennung des Glycerins aus Wein durch Uebertreiben mit Wasserdampf; Glycerinbestimmung im Wein 1165
Glycerinbestimmung in süfsen Weinen; muthmafsliches Vorkommen von Formaldehyd in Bier, Wein und Spirituosen 1166
Bestimmung des Weinsteins in Weinen; Bestimmung des Kaliumbitartrats in den Weinen 1167

Seite

Zuckerbestimmung in Süfsweinen; Bestimmung des reducirenden Zuckers in Mosten und Weinen durch Titrirung mit Fehling'scher Lösung; Prüfung des Weines auf unreinen Stärkezucker . 1168
Bestimmung des Zuckers in Süfsweinen; Nachweis und quantitative Bestimmung des Rohrzuckers im Wein 1169
Nachweis und Bestimmung der Saccharose im Wein; einige Ursachen zu Irrthümern bei der Bestimmung des trockenen Extractes der Weine nach der officiellen italienischen Methode; Theerfarbstoffe zur künstlichen Färbung des Weines 1170
Auffindung der Theerfarbstoffe in den Weifsweinen und die Unterscheidung dieser Farbstoffe von den Caramelfarben; Prüfung auf Naphtolgelb S und analoge Farbstoffe in Weifsweinen und Likören; Nachweis der Theerfarbstoffe im Wein 1171
Analyse und Beurtheilung von Branntwein und Edelbranntwein . . 1172
Bestimmung der höheren Alkohole in Spiritus und Branntweinen . . 1173
Bestimmung des Fuselöls nach Kutscherow und nach Röse . . . 1174
Quantitative Bestimmung der Trockensubstanz in Bier und Würze und das Verhältnifs derselben zu dem specifischen Gewicht . . . 1175
Spectrometrisch-aräometrische Bieranalyse 1176
Tornoe's spectrometrisch-aräometrische Bieranalyse mit Hülfe des Differentialprismas von Hallwachs; Säurebestimmung im Bier, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten 1177
Fälschung von Bier mit Calciumdisulfit; directer Nachweis von Pikrinsäure im Bier 1178

Aether und Ester:

Versuch zur Bestimmung des Druckes von Aether und anderen flüchtigen Flüssigkeiten in geschlossenen Gefäfsen; Theorie der Aetherbildung 1178
Theorie der Aetherbildung 1179
Gewinnung von alkoholfreiem Aether; Bestimmung von Aldehyd in Aether; Einwirkung von Zink auf Chlormethyläther 1180
Chlormethyläther; neue Darstellungsweise des Trimethylenoxyds; Wirkung von alkoholischem Kali auf Epichlorhydrin 1181
Cyklische Aether mehrwerthiger Alkohole 1182
Glycerinäther; Diepichlorhydrin 1183
Synthese von Hexamethylenglycoldiäthyläther und anderer Aether aus Trimethylenglycol; Geschichte der gemischten Aether mit tertiärem Radical 1184
Darstellung von Aethylschwefelsäure aus äthylenhaltigen Gasen; Einwirkung der Wärme auf Sulfovinate; Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Aethylalkohol 1185
Einwirkung von Aethylnitrat auf Hydroxylamin 1186
Messung einer Esterificationswärme durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Natriumalkoholat; Neutralisation von Glycerinphosphorsäure durch Alkalien in Gegenwart von Helianthin und Phenolphtaleïn; Neutralisationswärme der Glycerinphosphorsäure 1187

Seite

Calciumphosphoglycerinat 1188
Vorläufige Mittheilung über einen natürlich vorkommenden Kieselsäureester 1189

Schwefelderivate:

Drüsensecret des Stinkdachses 1189
Schwefelverbindungen des Benzins von Grosny; Einwirkung von Alkyljodiden auf Mercaptide 1190
Triäthylsulfinmetaaluminat 1191
Aliphatische Sulfosäuren 1192

Säuren mit 2 At. Sauerstoff:

Physikalische Eigenschaften der Säuren der Fettreihe; Darstellung flüchtiger Fettsäuren aus den Abwässern der Wollwäscherei . . 1193
Wechsler'sche Methode der Trennung der Fettsäuren; Destillation der ersten Säuren der Fettreihe; Diffusion von Fettsäuren . . . 1194
Verhalten seifenähnlicher Substanzen gegen Wasser 1195
Ueber die Ester der secundären Allylalkohole 1196
Der sogenannte obstartige Geruch verschiedener Aethyl- und Amylverbindungen; Bestimmung kleiner Mengen Methylalkohol, Formaldehyd, Ameisensäure; Verdampfungswärme der Ameisensäure; die specifischen Gewichte wässeriger Lösungen der Ameisensäure 1197
Elektrolytische Dissociation der Lösungen in Ameisensäure; specifische elektrische Leitfähigkeiten und Gefrierpunkt von Lösungen von Wasser in Ameisensäure 1198
Leitfähigkeit und Gefrierpunkte von wässerigen Ameisensäurelösungen 1199
Constitution einiger Derivate der Ameisensäure 1200
Darstellung von Formiaten; Darstellung reiner Essigsäure; die moderne Holzdestillation zum Zwecke der Gewinnung und Reindarstellung von Essigsäure, Holzgeist und Aceton 1201
Ausbeute verschiedener Hölzer an Kohle, Methylalkohol und Essigsäure; Bestimmung von Essigsäure bei Gegenwart anorganischer Salze 1202
Darstellung leicht löslicher haltbarer Doppelverbindungen der essigsauren Thonerde mit essigsauren Alkalien; Darstellung von neutralen Blei- und Kupferacetaten unter Verwendung von comprimirtem Sauerstoff; die sogenannte indirecte Esterbildung 1203
Titrimetrische Bestimmung von Gemischen aus Methylalkohol und Essigsäureäthylester; Einwirkung der Essigsäure auf Glycerin . 1204
Zersetzung der Triglyceride durch Basen, verdünnte Säuren resp. Wasser 1205
Esterification halogensubstituirter Essigsäuren 1206
Elektrolytische Leitfähigkeit der Trichloressigsäure 1207
Elektrolyse der Trichloressigsäure; Aether der Chlor- und Bromessigsäuren; Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf Aethylacetat 1208
Umwandlung von Buttersäure in Isobuttersäure 1209

Seite

Thermochemische Untersuchungen einiger organischer Säuren; Einwirkung einer Mischung von Zink und α-Brompropionsäureester auf Isobutylaldehyd; Drehungsvermögen isomerer Verbindungen 1210
Optisch active Valeriansäure 1211
Einwirkung von Chlor auf Isovaleriansäure; Vorgänge bei der Elektrolyse fettsaurer Alkalisalze und die entsprechenden elektrolytischen Producte 1212
Bildung von Palmitinsäure bei der alkoholischen Gährung; Derivate der Behensäure 1213
Untersuchung verschiedener in antiken Gefäfsen enthaltener Flüssigkeiten; technische Umwandlung der Oelsäure in Stearolacton und Oxystearinsäure 1214
Umwandlung von Oelsäure in Material für Kerzenfabrikation; Cerotinsäure und Cerylalkohol; Untersuchung der Derivate der in den Wachsarten enthaltenen Säuren und der Fettsäuren; Darstellung von Farbstoffen aus Baumwollsamenöl 1215
Holzöl (Woodoïl); Umlagerung stereoisomerer ungesättigter Verbindungen durch Halogene im Sonnenlicht; reine Isocrotonsäure . . 1216
Polymethacrylsäure 1217
Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Campholensäure 1218
Constitution der inactiven Campholensäure 1219
Campholen 1220
Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphoranhydrid 1221
Isolauronolsäure 1222

Säuren mit 3 At. Sauerstoff:

Die Elektrolyse der Salze von Monohydroxysäuren; Fabrikation und Anwendung der Milchsäure 1223
Darstellung von Milchsäure; Anwendung von Zinkoxyd als basisches Abstumpfungsmittel bei der Darstellung von Gährungsmilchsäure; Anwendung der Milchsäure in der Färberei, Druckerei und Appretur 1224
Milchsäure als Hülfsbeize beim Chromsud; Milchsäure; Verflüchtigung der Milchsäure und ihrer Anhydride bei gewöhnlicher Temperatur und mit den Dämpfen kochenden Wassers 1225
Oxybuttersäure; einige alkylsubstituirte Valerolactone; chemische Notizen über Ricinusöl 1226
Einwirkung von Schwefelsäure auf das Ricinussäuretriglycerid 1227, 1228
Angelica-Oel 1229, 1230
Farbenreactionen der Brenztraubensäure; Tautomerie des Acetessigesters 1231
Zur Kenntnifs der Stereoisomerie des Isonitrosoacetessigesters 1232
Stereoisomerie des Isonitrosoacetessigesters 1233
Condensation von Aceton mit Acetessigester 1234
Tetronsäure 1235
Bromtetronsäuren 1236
Oxymethylenverbindungen; Oxymethylen- und Methylenderivate des Acetessigäthers, des Acetylacetons und Malonsäureäthers 1237

Seite
Oxymethylenverbindungen 1238
Oxymethylenverbindungen des Acetessigesters 1239
Oxymethylenverbindungen des Acetylacetons und des Malonsäureesters 1240
δ-Ketonsäuren 1241
Synthese der δ-Dimethyllävulinsäure: Derivate des Cycloheptans . . 1242
Derivate der dihydro-campholytischen Säure 1243

Säuren mit 4 At. Sauerstoff:

Glyoxylsaures Natrium; neue Darstellungsweise der Glycerinsäure . . 1243
Neue Methode der Glycerinsäuredarstellung; Elektrolyse der β-Methylglycin- und β-Methylglycerinsäuren 1244
Die activen und inactiven Amylderivate von Glycerinsäure, Diacetylglycerinsäure und Dibenzoylglycerinsäure; Acylsuperoxyde und deren Einwirkung auf reducirende Körper 1245
Umwandlung einiger Säuren der Oxalsäurereihe im Organismus . . 1246
Neutralisationswärmen der Säuren der Oxalsäurereihe; Darstellung von reiner Oxalsäure; Löslichkeit des Calciumoxalats; Oxalate des Zirkoniums 1247
Kohlenoxydspaltung des Chloroxalsäureesters; über Magnesiummalonat 1248
Zinkmalonat; einige Derivate der Aethylmalonsäure; Malonsäurederivate 1249
Substituirte Malonsäurederivate 1250
Ueber das bernsteinsaure Hydroxylamin und eines seiner Zersetzungsproducte 1251
Stereoisomere Chlorbrombernsteinsäuren 1252
Gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden 1253
Monojodbernsteinsäure; zur Constitution des Einwirkungsproductes von rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther 1254
Die symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren 1255
Cis- und Trans-Methylisopropylbernsteinsäure 1256, 1257
Einwirkung von Cyankalium auf 1,4-Lactone 1258
Isopropylbernsteinsäureanil 1259
Substituirte Bernsteinsäuren 1260
γ-Ketonsäuren 1261
α-Isopropylglutarsäure 1262
Krystallform der Adipinsäure und ihres Ammoniumsalzes; thermische Untersuchung der Korksäure und der Sebacinsäure 1263
Darstellung alkylirter Pimelinsäuren; Reduction der Phenolcarbonsäuren 1264
Reduction der Phenolcarbonsäuren 1265
Monochlorodiparaconsäure 1266
Darstellung von Dicarbonestersäuren; über eine Gesetzmäfsigkeit bei der Esterbildung unsymmetrischer aliphatischer Dicarbonsäuren 1267
Ueber die Camphersäure 1268
Verbindung der Camphersäure mit Aceton; Derivate der Camphersäure, optisch inactive 1269

Seite

Inactive π-Chlor- und Bromcamphersäure 1270
Inactive Camphotricarbonsäuren 1271
Das Mononitril der Camphersäure und die Atomverschiebungen des Isonitrosocamphers 1272
Höhere Homologe des Camphersäurenitrils 1273
Sulfocamphersäure und andere Derivate der Camphersulfonsäure . . 1274
π-Brom- und Chlorcamphersäure 1275
Hydroxydibromcamphersulfonsäure 1276
Elektrolyse von alloäthylcamphersaurem Kalium; Desoxycholsäure . 1277

Säuren mit 5 At. Sauerstoff:

Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats; das β-Lacton der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure 1277
Zur Kenntnifs der β-Ketonsäuren 1278
Terpenylsäure 1279
Studien über Ketocarbonsäuren 1280
α-Oxy-α-methyladipinsäure und die δ-ε-Hexensäure 1281
δ-ε-Heptensäure 1282
Einwirkung von Säureanhydriden auf Säuren und deren Salze; Bildung von Ketodilactonen, Ketonsäuren und Ketonen 1283
Ketolactonsäuren und ihre Homologen 1284
Methyl- und Isopropylketolactonsäure 1285
Derivate des Monobromdimethylacetessigesters 1286
Abbau der Camphersäure 1287
Oxydationsproducte der Camphersäure 1288, 1289
Oxydationsproducte und Constitution der Camphersäure 1290
Agaricinsäure 1291

Säuren mit 6 und mehr Sauerstoffatomen:

Geschwindigkeit der Lactonbildung bei einigen Säuren der Zuckergruppe 1291
Formaldehydderivate einiger mehrwerthiger Alkohole und Säuren der Zuckergruppe 1292
Ueber das in den Chinarinden enthaltene Kalksalz und die einfache Darstellung von Chinasäure 1293
Verarbeitung weinsäurehaltiger Rohproducte; Bestimmung der Weinsäure; Darstellung von Kaliumditartrat 1294
Ueber die Spaltung von Seignettesalz und der entsprechenden Ammoniumverbindung 1295
Bildungsweise der Mesoweinsäure und ihrer Imide; Constitution einer neuen, bei der Oxydation von Weinsäure entstehenden zweibasischen Säure 1296
Oxydationsproduct von Weinsäure 1297
Wechselwirkung von Aethylenchlorid und Natriummalonsäureester . 1298
Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf Diisohexolacton; Verseifung einiger Ester dreibasischer Säuren 1299
Synthese mehrbasischer Säuren 1300

Seite

Cis- und Trans-Isomerie bei Lactonen; Constitution des Camphers und seiner Derivate; Camphoronsäure 1301
Camphoronsäure 1302, 1303
Anhydrocamphoronsäure 1304
Zersetzung der Camphoronsäure in der Wärme 1305
Camphoronsäure, Camphoransäure und β-Oxycamphoronsäure 1306
Camphoransäure 1307
Bromanhydrocamphoronsäure 1308
Synthese der Camphoronsäure 1309, 1310
Trimethylglutaconsäure; Trimethylglutarsäure 1311
Abkömmlinge des Acetessigäthers; isomere Diacetbernsteinsäureester 1312
Farbenreactionen organischer Säuren, besonders Weinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure; Erkennung der Citronensäure; Synthese der Citronensäure; Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Oxalessigester 1313
Einwirkung von Aminen auf Oxalessigester 1314
Synthese ringförmiger Verbindungen mit Oxalsäureester 1315
Zur Kenntnifs der β-Ketonsäuren 1316
Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Natriumketonsäureester . 1317
Zur Kenntnifs der β-Ketonsäuren 1318

Thierische und pflanzliche Fette:

Anordnung einer gröfseren Zahl von Fettextractionsapparaten; Verhalten von Gemischen von Olivenöl und Baumwollsamenöl in der Kälte; Entmischung der Olivenöle beim partiellen Erstarren; Bestimmung der Verseifungszahl mit Natriumalkoholat 1318
Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Säure-, Verseifungs- und Jodzahlbestimmung in der Analyse der Fette; die Acetylzahl . . 1319
Neuer Apparat zur raschen Bestimmung der Fettsubstanz und der Hehner'schen Zahl; über kalte Verseifung 1320
Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Verseifungs- und Säurezahlbestimmung; Stearinbestimmung in Fetten 1321
Quantitative Bestimmung von Fetten, Seifen und Fettsäuren in thierischen Organen 1322
Bestimmung von Neutralfett in den technischen Fettsäuren; über das Volumen der in den Fetten enthaltenen Fettsäuren als analytisches Untersuchungsmittel 1323
Temperaturerhöhung bei der Einwirkung von Brom auf Fette und Oele; Bromabsorption von Fetten und Oelen, gravimetrisch und thermisch gemessen 1324
Hehner's Bromprobe für Oele; Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Jodzahlbestimmung; der Waller'sche Jodüberträger zur Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl 1325
Hübl'sche und Waller'sche Jodadditionsmethode; charakteristische Reaction des Baumwollsamenöls; Bestimmung von Fett in Oelkuchen mittelst Kohlenstofftetrachlorid; Ermittelung des Gehaltes der Futtermittel an freier und flüchtiger Fettsäure 1326

Seite

Fettbestimmungen im Melassefutter; „vervollkommnetes“ Verfahren der Reinigung von Fetten durch Elektricität; Aetiologie des Ranzigwerdens der Fette 1327
Ueber den oxydativen Abbau der Fettkörper im thierischen Organismus 1328
Fettbildung aus Eiweifs im Thierkörper; Chemie der Thierfette; die Fette des Fleisches; Zusammensetzung des Menschenfettes . . . 1329
Fettbestimmung in thierischen Substanzen 1330
Untersuchung des amerikanischen Schweinefettes; Bestimmung des festen Fettes in Schmalzgemischen; Nachweis von Talg im Schweinefett 1331
Die Jodzahl im Schweinefett; Verfälschungen des Leberthrans . . . 1332
Eieröl; Bestimmung von Fett und Caseïn in Fäces; Nachweis von Cholesterin resp. Phytosterin in Fetten 1333
Cholesterin; Stickstoffgehalt des Wollschweifses; Wollfettanalyse; Verwerthung der Jodzahl in der Analyse des Wollfettes 1334
Anwendung der quantitativen Reactionen der Fettanalyse in der Untersuchung der Wollfette; gesättigte Alkohole des Wollfettes . 1335
Gesättigte Alkohole des Wollfettes 1336
Trockensubstanzverlust der Milch beim Säuern 1337
Aenderungen der Trockensubstanz der Milch; Alkohol in der Milch 1338
Kryoskopie in der Milchanalyse; Gefrierpunkt der Milch; Kryoskopie der Milch und der Gewebeflüssigkeiten 1339
Kryoskopie in der Milch; schnelle und sichere Bestimmung von Milchfett 1340
Flensburger Milchprüfer; verbessertes Marchand'sches Lactobutyrometer; einfache Bestimmung der Fette in centrifugirtem Rahm 1341
Fettbestimmung in der Milch und in anderen Molkereiproducten; Bestimmung der Butter in verdünnter Milch, Muttermilch und ähnlichen Producten 1342
Dornie's Säuremessung; Bestimmung des Säuregrades der Milch; Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach der Methode von Leffmann-Beam 1343
Bestimmung des Caseïns in der Frauenmilch; schnelle und genaue Bestimmung des Caseïns in der Milch; Erkennung von Gemischen aus verdünnter, condensirter oder sterilisirter Milch mit frischer Milch 1344
Oxydationswirkungen verschiedener Milchsorten; Unterscheidung zwischen roher und gekochter Milch 1345
Bestimmung des Milchzuckers in der Milch 1346
Verfälschung der Milch durch Zuckerwasser; Nachweis der Nitrite in der Milch ohne vorherige Ausfällung der Eiweifskörper; Erkennung der Salpetersäure in der Milch durch Formaldehyd . . 1347
Nachweis der Borsäure in der Milch 1348
Nachweis von Chromaten in der Milch; Ursachen der abnormen Zusammensetzung der Butter; Einfluſs des Futters auf die Beschaffenheit der Butter 1349
Wägung von Fett; kritische Lösungstemperatur in offenen Röhren, Anwendung auf die Butteranalyse 1350

Seite

Butteranalyse durch Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur; Unterscheidung der Kuhbutter von der Margarinebutter 1351
Oleorefractometer; Reichert-Meifsl'sche Butterprüfungsmethode . 1352
Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in der Butter; Auffindung fremder Fette in Schmalz und Butter; einfache und sichere Methode der Butterprüfung 1353
Butteranalyse 1354
Latente Färbung der Margarine; Kennzeichnung der Margarine mit Dimethylamidoazobenzol 1355
Erkennung der Margarine; Nachweis von Sesamöl in Margarine und Butter 1356
Prüfung der Margarine auf den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl; über einige Substanzen im Sesamöl und ihre Beziehung zu der charakteristischen Farbenreaction dieses Oels 1357
Vorprüfung von Käse; zur Charakterisirung des aus Käsesorten isolirten Fettes zum Zwecke des Nachweises von Margarinekäsen . 1358
Nachweis von Margarine im Käse 1359
Bestimmung von unverseifbarem Oel in Schmiermitteln aus Kalkseifen; Bestimmung eines Harzgehaltes in Fetten und Seifen; Bestimmung des Phenols in den Seifen 1360
Prüfung der Sapo medicat; Seifenanalysen; Bestimmung von freiem Aetzkali und Alkalicarbonat in Seifen mit und ohne Anwendung von Alkohol 1361
Analyse der Seifen 1362
Verfälschung des Olivenöls mit Sesamöl; Schwefelgehalt in Olivenöl; Beobachtungen über Puglieser Olivenöl 1363
Haselnufsöl; japanisches Holzöl; Jodzahl des Leinkuchenfettes; Untersuchung von Leinöl; Verhalten der Schellackharzsäuren bei der Trennung von Fettsäuren und Harzsäuren nach Gladding und nach Twitchell 1364
Feste und flüssige Siccative 1365
Jodzahl der Cacaobutter; chemische Untersuchung der Cacaobutter; Untersuchung des Fettes von Garcinia indica Choisy (sogen. Kokumbutter) 1366
Chinesischer Pflanzentalg; Untersuchung von Bienenwachs 1367
Untersuchung von Bienenwachs 1368
Untersuchung von Bienenwachs; Jodzahl von Bienenwachs; Wachsuntersuchung 1369
Bestimmung des Ceresins im Bienenwachs; Reduction nitrirter Fette; Untersuchungen über Degras 1370

Thiosäuren:

Verhalten der Thioessigsäure gegen Salzlösungen 1371
Studien über Verkettungen. XIII. Das Diäthylsulfonmethan und der Diäthoxymalonsäureester 1372
α-Sulfonormalcapronsäure und ihre Salze; die Schwefelkohlenstoffbildung durch Schizophyllum lobatum 1373

Seite

Elektrolyse von Kaliumxanthogenat in wässeriger Lösung; Sulfocamphylsäure nebst Bemerkungen über die Constitution der Camphersäure und der Camphoronsäure 1374
Camphylsäuren 1375
Sulfocamphylsäure 1376
Sulfocamphersäure und andere Derivate der Camphersulfonsäure . . 1377
Oxydation der Bromcamphersulfonsäure 1378
α-Bromcamphorsulfolacton 1379

Aldehyde:

Farbenreactionen der Aldehyde und Ketone 1380
Verallgemeinerung der Legal'schen Reaction; Bestimmung der Aldehyde mittelst verschiedener Phenole; Darstellung von Formaldehyd; chemische und physiologische Wirkungen des Formaldehyds 1381
Paraformaldehyd als Antisepticum; Formaldehydgelatine; Natur der Lösungen des Formaldehyds 1382
Concentration der technischen Formaldehydlösungen; Destillation des Formaldehyds aus wässerigen Lösungen 1383
Einwirkung von Chlor und Brom auf Formaldehyd; Darstellung von chloridhaltigem Formaldehyd 1384
Einwirkung von Sauerstoff auf gelösten Formaldehyd; Glyoxalosazon aus Formaldehyd; Richtigstellung in Betreff der Condensationsproducte des Formaldehyds; Nachweis von Formaldehyd 1385
Bestimmung des Formaldehyds 1386
Trennung und Bestimmung des Formaldehyds; Bestimmung von Salpetersäure durch Formaldehyd; Bestimmung des für Desinfectionszwecke mittelst Lampen oder durch Formalin bezw. Holzin erzeugten Formaldehyds 1387
Constitution des Hexamethylentetramins; Diäthylformocarbothialdin . 1388
Ammoniakaldehydat; Reagens auf Aldehyd; Darstellung der Acetale 1389
Darstellung der Acetale 1390
Acetal und Monochloracetal; einige Derivate des Acetals 1391
Zersetzende Einwirkung von Paraldehyd auf Jodverbindungen . . . 1392
Schnelle Polymerisation des Chlorals; Verhalten von Chloralhydrat gegen Ammoniumsulfid 1393
Condensationsproducte des Isovaleraldehyds 1394
Gewisse Derivate von Brommaleïnaldehyd und Chlormaleïnaldehyd . 1395
Aldehydderivate der Brommaleïnsäure 1396
Tribrombernsteinsäurealdoxim; Dibromacroleïnoxim 1397
Doppelaldehyd der Korksäure 1398

Ketone:

Apparate zur Darstellung von Aceton 1399
Verbesserung des Sqibb'schen Verfahrens der Acetonbestimmung; Verbindung von Aceton mit Baryumbisulfit; Einwirkung von Kalilauge auf das Chloralaceton 1400
Einwirkung von Natrium auf Methylpropylketon und Acetophenon . 1401

Seite
Einwirkung von Ammoniak und Cyanessigester auf Aethylidenacetessigester und Acetaldehyd 1402
Einwirkung von Cyanessigester und Ammoniak auf fette Ketone . . 1403
Einwirkung des Cyanessigesters auf Methyläthylketon in Gegenwart von Ammoniak 1404
Bildung des Pinakolins aus Calciumisobutyrat; Hydratation des Pinakolins 1405
Das Pinakolin 1406
Derivate des Pinakolins 1407
Synthese des Dimethyl- und des Diäthyl-Tetramethylenketons aus den δ-Dimethyl- und Diäthylglutarsäuren durch trockene Destillation der Barytsalze; Dimethylketohexamethylen 1408
Synthetische Darstellung eines Methylheptenons; Einwirkung der Alkalien auf Citral 1409
Methylheptenon aus Citral 1410
Einwirkung von Schwefelsäure auf Methylheptenon 1411
Trimethyldehydrohexon 1412
Neue Totalsynthese des Glycerins und des Dioxyacetons 1413
Spectrochemische Untersuchung des α- und β-mesityloxydoxalsauren Methyls und Aethyls von Claisen 1414
Reduction ungesättigter Ketone 1415
Reduction des Mesityloxyds 1416
Reduction des Phorons 1417
Campherphoron, Isophoron und Mesityloxyd 1418, 1419
Reduction von Mesityloxyd und Mesityloxim 1420
Campherphoron, Isophoron und Mesityloxyd 1421
Xyliton, Campherphoron 1422
Isophoron, Mesitylisobutylketonsulfonsäure 1423
Isophoron 1424
Isoacetophoron und Camphoron 1425
Isoacetophoron 1426
Constitution des Isoacetophorons 1427
Oxydation von Diacetyl; einige neue Derivate des Diacetyls 1428
Einige Metallderivate des Dithioacetylacetons 1429
Umwandlung der Ketone in α-Diketone 1430
Umwandlung der Ketone in Diketone 1431
Oxydation von Dipropylketon, Palmiton und Aethylpropylketon . . . 1432
Mono- und Dimethylderivate des Acetylmethylhexylketons 1433
Abkömmlinge des Pentamethylens und R-Pentens 1434
Notiz über das 1,2-Diketopentamethylen (Cyklopentadion) 1435
Diketopentamethylen 1436
Acetylmethylheptenon, Methylnonendion 1437
Einwirkung von Ammoniak auf das Hexachlorketo-R-penten vom Schmelzp. 28° 1438
Einwirkung von Ammoniak auf Hexachlorketo-R-penten 1439
Dichloracetyltetrachlorpropionsäure 1440
Einwirkung von Chlor auf o-Amido-p-kresol und o-Toluylendiamin: 1-Methylpentachlor-3,4-diketo-R-hexen 1441

Seite

Methylpentachlor-R-pentene 1442
Einwirkung von Chlor auf Trichlor-o-diamidotoluol: 1-Methyl-2-3-diketopentachlor-R-hexen und Umwandlungsproducte 1443
Methyldiketopentachlor-R-hexenhydrat 1444
Methylpentachlorketo-R-pentene 1445
Einwirkung von Chlor auf m-o-Amido-oxy-m-xylol und o-Diamido-m-xylol: 1-3-Dimethyl-4-5-diketotetrachlor-R-hexen und Umwandlungsproducte 1446
Dimethyltetrachlorpentene 1447
Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Aldoxime und Ketoxime . . . 1448
Derivate des Natriumamids 1449
Einwirkung der Alkalimetalle auf Ammoniak; Einwirkung des Stickstofftetroxydes auf Isonitrosoketone 1450
Verhalten von Isonitrosoketonen 1451
Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone von dem Typus R.CH:CH.CO.CH:CH.R 1452
Einwirkung der Säurechloride auf die Hydrotetrazone 1453
Umwandlung der Dehydrohydrazine in Osazone 1454
Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron 1455, 1456, 1457
Anlagerung von Hydroxylamin an Methylcyklohexanon 1458

Kohlehydrate.

Pentosen und Hexosen:

Wärmeerscheinungen bei der Veränderung des Rotationsvermögens von frisch bereiteten Lösungen gewisser Kohlehydrate nebst einigen Bemerkungen über die Ursache der Multirotation . . . 1459
Nachweis von Kohlehydraten; Zersetzung der Zucker unter dem Einfluſs von Säuren, insbesondere über die Bildung von Kohlensäure 1460
Untersuchungen über die Arabinose; Arabinose und Semicarbazid; Structur der Formose; Condensationsproducte des Formaldehyds 1461
Neue Synthese in der Zuckergruppe 1462
Abbau der Galactose 1463
Wirkung der Alkalien auf die Zuckerarten 1464
Umwandlung der Galactose. Die Tagatosen und die Galtose 1465
Tagatosen 1466
Galtosen 1467
Glutose und Pseudofructose 1468
Wirkung von siedendem Wasser auf die Fructose 1469
Ueber die Umwandlungen des Zuckers und über die Lävulinsäure; directe Erzeugung von Glucose aus Rohmaterial 1470
Ueber die in Aether löslichen reducirenden Stoffe im Blute und in der Leber; Reactionen des Ferricyankaliums mit Glucose und ihre Anwendung in der volumetrischen Analyse 1471
Erkennung des Traubenzuckers in pathologischen Flüssigkeiten; qualitative Bestimmung des Zuckers; Glucosaminhydrochlorid 1472

Seite

Biologische Darstellung von Lävulose aus Mannit; Umwandlung des Sorbits in Sorbose durch Mycoderma vini 1473

Polysaccharide:

Drehungsvermögen und Entwässerung der Maltose; Notiz über Maltose 1474
Isomaltose; Melibiose 1475
Gehalt an Melizitose in der Manna der Albagi Camollorum; Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien 1476
Vorgänge bei der Krystallisation von Zuckerlösungen; Geschwindigkeit der Reduction von Eisenoxydalaun durch Zucker 1477
Geschwindigkeit der Reduction von Eisenoxydalaun durch Zucker . 1478
Durch Metalle hervorgerufene Hydratation 1479
Einwirkung der schwefligen und der hydroschwefligen Säure auf reine und unreine Zuckerlösungen; warum schweflige Säure in Rübensäften geringer invertirend wirkt, als in reinen Zuckerlösungen . 1480
Zersetzung des Zuckers durch concentrirte Schwefelsäure; angebliche Huminbildung aus Zucker durch Oxydation mit Kaliumpermanganat; Löslichkeit von Salzen in Wasser und gesättigter Zuckerlösung, ein Beitrag zur Frage der Melassebildung 1481
Löslichkeit des Kalks in 10 proc. Zuckerlösung; Löslichkeit des Calciumsulfits in Zuckersäften; Löslichkeit des schwefligsauren und schwefelsauren Baryts in Zuckerlösungen 1482
Ursache des Auftretens von Oxalsäure in den geschiedenen Säften; die reducirenden Stoffe des Zuckerrohres; Entstehung und Vorkommen von Fructose (Lävulose) 1483
Spontane Verbrennung von Zuckersyrup; Fortschritte der Zuckerindustrie 1484
Elektrolytische Zellsaftreinigung nach Schollmeyer und Huber . 1485
Saftreinigung mittelst Elektrolyse in der Campagne 1896/1897; Klärung, Entfärbung von Zuckersaft; Entfärbung von Zuckersaft durch Wasserstoffhyperoxyd 1486
Ranson's neues Entfärbungsverfahren für Zuckersäfte; Abscheidung von Zuckerarten als Bleisaccharate durch Filtration; Fortschritte in dem Verfahren zur Gewinnung und Trennung von Rohrzucker und anderen Zuckerarten aus unreinen, fremde Stoffe enthaltenden Zuckerlösungen, wie z. B. aus Melasse, Pflanzensäften und dergleichen 1487
Entzuckerung zuckerhaltiger Flüssigkeiten; Entzuckerung von Melasse mit gelbem Bleioxyd; Melassenentzuckerungsverfahren mittelst Bleioxyds; Entzuckerung zuckerhaltiger Lösungen durch Bildung von Bleisaccharat und unter Benutzung von Alkali 1488
Regeneration der aus Bleisaccharat erhaltenen bleihaltigen Niederschläge zu Bleioxyd; Verfahren zum Entzuckern von Melasse durch Baryumhydroxysulfid unter Wiedergewinnung der Nebenproducte; Einiges aus der Praxis der Nahrungsmittelunter-

Seite

suchung; über die Anwesenheit von optisch activen Stoffen in den Rüben und über deren Bestimmung 1489
Rübenanalyse; Zuckerbestimmung in der Rübe; Bestimmung des specifischen Gewichtes von Zuckerlösungen 1490
Bestimmung des specifischen Gewichtes von Melassen; Bestimmung des Krystallgehaltes einer auf Korn gekochten Masse; über Klärmethoden zu Zwecken der Inversionsmethode 1491
Polarisation von Melassen und Osmosewässern; Beurtheilung der Fruchtsäfte und Fruchtsyrupe des Handels und Nachweis der Salicylsäure 1492
Methode zur quantitativen Bestimmung des Zuckers mit Beziehung auf die Untersuchungen über Muskelkraft; neue Zuckerbestimmungsmethode; vereinfachte Kupferoxydul-Reductionsmethode bei der Invertzuckerbestimmung; Bestimmung des Invertzuckers 1493
Quantitative Bestimmung des Invertzuckers nach Peška und die Verwendbarkeit desselben in der Zuckerpraxis 1494
Neuberechnung der Wein'schen Tabelle, bei der die Stärke aus dem gefundenen Kupfer unter Zugrundelegung des Factors 0,92 bestimmt wird; Tabelle zur Bestimmung der Zuckerarten durch Reduction Fehling'scher Lösung nach Kjeldahl für Kupferoxyd als Wägungsform berechnet; Ueberführung des Kupferoxyduls in das Oxyd bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung 1495
Reduction des Kupferoxyduls mit Methyl- und Aethylalkohol; gewichtsanalytische Invertzuckerbestimmung; zwei beachtenswerthe Untersuchungsmethoden der Zuckerindustrie 1496
Jodometrische Zuckerbestimmung; Bestimmung des Aschengehaltes der Rohrzucker 1497
Bestimmung des im Malz präexistirenden Zuckers; Bestimmung von Zucker in Cacaopräparaten; Eigenschaften, Darstellung, Handelssorten etc. chemisch pharmaceutischer Präparate 1498
Ueber die Raffinose; Vorkommen von Raffinose in amerikanischen Zuckerrüben 1499

Cellulose:

Quantitative Trennung der celluloseartigen Kohlenhydrate in den Pflanzenstoffen; quantitative Bestimmung der Kohlenhydrate in Futterstoffen 1500
Stickstofffreie Extractstoffe der Pflanzensubstanzen, besonders der Futtermittel 1501
Kohlenhydrate des Getreidestrohes 1502
Kohlenhydrate der Gerste 1503
Unlösliche Kohlenhydrate des Weizens 1504
Verbesserung an den Alkalicellulosen; Viscoid 1505
Viscose und Viscoid; Oxycellulose 1506
β-Oxycellulose 1507
Merkwürdige Bildung von Oxycellulose; Theorie des Sulfitcellulose-processes 1508

Seite
Rauchlose Pyroxylinsprengstoffe; Darstellung von Dynamit 1509
Darstellung des Collodiums; künstliche Seide 1510
Analyse und Nachweis von Kunstseide; Chrombeize für Baumwolle . 1511

Stärke, Dextrin, Gummi:

Kohlenhydrate von Weizen, Mais, Mehl und Brot 1511
Die in Roggen, Gerste und Weizen in verschiedenen Entwickelungsstufen vorkommenden Kohlenhydrate; Unterscheidung des reinen englischen Senfmehles von dem mit Curcumapulver gefärbten . 1512
Bestimmung der vergährbaren Substanzen in Getreidearten 1513
Nährwerth der Mehle und die ökonomischen Folgen eines übertriebenen Beutelns; Bedingungen, die auf volumetrische Bestimmungen von Stärke mittelst einer Jodlösung Einfluſs haben . . 1514
Stärke- und Glycogenbestimmung in Fleischwaaren 1515
Bestimmung der Stärke in Wurstwaaren; Fixirung des Jods durch Getreide- und Reisstärke; Darstellung von Verbindungen von Stärke und Gummiarten mit Formaldehyd 1516
Darstellung von Estern der im Patent Nr. 92259 beschriebenen Formaldehydverbindungen der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen; Darstellung von Jodproducten der Verbindungen der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen mit Formaldehyd; Bereitung eines Kryptomalt genannten Malzes 1517
Lösliche Stärke; Darstellung von löslicher Stärke und Stärkelösung . 1518
Umwandlungen der Stärke durch Schwefligsäureanhydrid und seine Lösungen; Einwirkung von Druck und Temperatur auf die Stärkeverzuckerung 1519
Einwirkung der Diastase auf unverkleisterte Stärke 1520
Diastasewirkung auf die Stärke 1521
Chemie der Stärke 1522
Experimentelle Methoden, welche bei der Untersuchung der Producte der Hydrolyse von Stärke durch Diastase angewandt wurden . . 1523
Producte der Hydrolyse von Stärke durch Diastase 1524
Bestimmung des Trockengehaltes aus dem specifischen Gewicht der Lösung 1525
Specifische Drehung von Maltose und von löslicher Stärke 1526
Die Beziehung zwischen dem specifischen Drehungsvermögen und dem Reductionsvermögen für Kupferoxyd bei den Producten der diastatischen Hydrolyse der Stärke 1527
Das specifische Gewicht der Lösungen und das Kupferreductionsvermögen von Dextrose, Lävulose und Invertzucker; Wirkung von Diastase auf Stärke 1528
Kohlenhydrate des Bieres; Producte der Verzuckerung der Stärke durch Diastase 1529
Fällung von Kohlenhydraten durch Neutralsalze; chemische Substanzen in den Stämmen der Bäume 1530
Bestimmung der Pentosane und des Stickstoffs in Zuckerfabriksproducten; über die in den Pflanzenstoffen und besonders den Futtermitteln enthaltenen Pentosane, ihre Bestimmung und Eigenschaften 1531

Seite

Gehalt des Torfes an Pentosanen oder Furfurol gebenden Stoffen und an anderen Kohlenhydraten 1532
Gehalt der Baumwolle an Pentosan; das Carubin 1533
Ein neues hydrolytisches Enzym, die Carubinase; die Carubinose . . 1534
Secalin, ein in Weingeist lösliches Gummi; Carubinose und d-Mannose; Gelsolin; Untersuchungen über das Gummi aus Ammoniacum 1535
Dialyse der huminsauren Salze 1536

Amine:

Quantitative Bestimmung der Amine in deren Salzen; Verbindung von Chlorsilber mit Methylamin 1536
Einwirkung der Halogene auf die Methylamine; Aethylnitramin und einige seiner Derivate 1537
Zwei Isomere des Methyläthylnitramins 1538
Reduction des Methylbutylnitramins 1539
Diagnose der secundären fetten Amine mit einatomigen Alkoholradicalen 1540
Aethylisoamylamine; Dibromdiäthylamin 1541
Darstellung der höheren Amine der aliphatischen Reihe: Pentadecylamin 1542
Bromäthylamin und Vinylamin 1543
Darstellung des Allylamins; gebromte Basen der Fettreihe 1544
Diallylmethylamin, Methylallylamin, Dimethylallylamin 1545
Tetraallylammoniumalaun; Thermochemie des Hexamethylenamins und seiner Nitrosoderivate 1546
Salze des Hexamethylentetramins 1547
Neue Methode zur Bereitung der primären Amine 1548
Darstellung von Jodoformhexamethylenamin; Darstellung von Jodoformverbindungen der Halogenalkyl- und -alkylenderivate des Hexamethylenamins; Darstellung einer Verbindung aus Chloral und Hexamethylentetramin 1549
β-substituirte Hydroxylamine 1550
Aethylendihydroxylamin; Thionylderivate der aliphatischen Diamine 1551
Ueber das active Methylbutylendiamin (Methyldiaminobutan) 1552
Actives Methylbutylendiamin 1553
Glucosine; Einwirkung von Dichloräthylamin auf Aethylamin . . . 1554

Aminoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen:

Ueber den Amidoäthylalkohol (Aethanolamin), über das Diäthanolamin und das Triäthanolamin 1555
Ueber die Reduction des tertiären Nitroisobutylglycerins und das Oxim des Dioxyacetons 1556
Oxim des Dioxyacetons 1557
Einige Aminalkohole der Fettreihe 1558
Tertiäres Isobutylglycerylamin 1559

Seite

Ueber eine anscheinend allgemeine Reaction der α-Amidosäuren von der Formel $R.CH(NH_2).CO_2H$ 1560
Oximidophenylglycinester 1561
Das hauptsächlichste Amid des Zuckerrohres 1562
Optische Drehrichtung der Asparaginsäure in wässerigen Lösungen; Polyaspartsäuren 1563
Polyaspartsäuren 1564
Disubstituirte Amidoacetone 1565
Salze von Diisobutylamidoaceton 1566
Salze von Methylbutylamidoaceton und Diisoamylamidoaceton . . . 1567
Disubstituirte Amidoacetale und die Darstellung einiger homologer Betaïne und Choline 1568
Aethylbetaïn, Aethylcholin 1569
Dipropylamidoacetal, Propylbetaïn, Dimethylamidoacetal 1570
Einwirkung von Cyanessigsäure auf Isovaler- und Propionaldehyd . . 1571
Condensation von Cyanessigsäure mit Propionaldehyd 1572
Neue Synthesen mit Hülfe des Cyanbernsteinsäureesters; Derivate der Glutaconsäure 1573
Derivate der Glutaconsäure 1574

Säureamide:

Constitution der Säureamide; Salze des Dimethylacetamids 1575
Ueber die Isocyanursäureester und die Constitutionsformel der Cyanursäure; Ausbeute bei der Umwandlung des kohlensauren Ammons in Harnstoff; Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff . . . 1576
Ein neuer homologer Harnstoff; Darstellung von Quecksilberharnstoff und von Salzen desselben 1577
Halogensubstituirte Säurethiocarbamide und ihre Derivate . . 1578, 1579
Aliphatische Abkömmlinge des Oxythioharnstoffs 1580, 1581
Allyloxythioharnstoff, Diäthyloxythioharnstoff 1582
Aethylenthioharnstoff und Trimethylenthioharnstoff 1583
Aethylenthioharnstoff 1584
Untersuchungen über die Thiohydantoine 1585
Alkylthiohydantoinpropionsäuren 1586
Biuret und Biuretreaction 1587
Salze von Biuret 1588
Biuretreaction 1589
Fähigkeit von Substanzen, die Biuretreaction zu geben 1590, 1591
Einwirkung von Oxalessigester auf Guanidin und Harnstoffabkömmlinge 1592
Dioxalessigesterguanidin 1593
Uracilcarbonsäureäthylester 1594
Ein neues Kreatininderivat 1595
Einige substituirte Amide der Oxalsäure; über das Semioxamazid . . 1596
Nitrobarbitursäure und Dimethylnitrobarbitursäure 1597
Einwirkung einer alkalischen Lösung von KOBr auf die Diamide der Malonsäure und Bernsteinsäure; Einwirkung von KOBr auf Amide ungesättigter Säuren 1598

Seite

Ueber das α-Aminoäthylidensuccinimid und das Acetylsuccinimid . . . 1599
Bildung des activen β-Asparagins 1600
Einwirkung alkalischer Hypobromite auf Asparagin 1601
Einwirkung von Harnstoff und primären Aminen auf Maleïnsäureanhydrid 1602
Constitution der Derivate der Aminofumarsäure und Aminomaleïnsäure; einige alkylirte Imide der Pyroweinsäure, sowie einige Condensationen von Alkyltartrimiden mit Säurechloriden 1603
Derivate des Propionylpropionsäureesters 1604
Verbindungen des Alloxans und Dimethylalloxans mit dem Semicarbazid 1605

Analyse des Harns:

Normaler Harn 1605
Zusammensetzung des Harns 1606
Einfluſs einiger Medicamente auf die Analyse des Harns; Bestimmung des Säuregehaltes des Harns; Bestimmung der ternären Stoffe im Harn 1607
Eisenchloridreaction zum Nachweis gewisser Stoffe im Harn; quantitative Bestimmung des Eisens im Harn 1608
Nachweis von Chloralhydrat im Harn; die Aetherschwefelsäure im Harn unter dem Einfluſs einiger Arzneimittel; Acetonharne; volumetrische Bestimmung von Aceton im Harn 1609
Bestimmung des Zuckers in diabetischen Harnen; optische Analyse des Harns; Zucker, dessen Drehvermögen nach dem Erhitzen zunimmt, und solcher, dessen Drehvermögen abnimmt 1610
Bestimmungsmethoden des diabetischen Zuckers; Bestimmung des Zuckers im Harn; Bestimmung von Glycose im Harn mit Methylenblau; Nachweis der Carbaminsäure 1611
Neues klinisches Ureometer 1612
Neues Ureometer für geringe Harnmengen; allgemeine Betrachtungen über die Ureometer 1613
Gasvolumetrische Bestimmung des Harnstoffs; Harnstoffbestimmung mittelst Formaldehyd; rasche Bestimmung der Harnsäure im Urin 1614
Vereinfachung der Hopkin'schen Methode zur Bestimmung der Harnsäure im Harn; Methode der quantitativen Harnsäurebestimmung auf volumetrischem Wege 1615
Reaction auf Harnsäure; die Krüger-Wulff'sche Methode der Alloxurkörperbestimmung 1616
Xanthinbasenbestimmung im Harn 1617
Naphtalinsulfosäure als Reagens auf Eiweifs, Albumosen und Peptone; quantitative Bestimmung des Peptons im Harn; Auftreten und Nachweis von Nucleohiston im Harn 1618
Biuretreaction des Albumins; Sulfosalicylsäure als Reagens zum Nachweis von Albumin im Harn; zur Kenntnifs der durch Phenylhydrazin fällbaren Bestandtheile 1619

Seite

Nachweis des Urobilins und der Gallenfarbstoffe; Darstellung des Homochromogens als Blutreaction, mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Blut im Harn; Bestimmung des Indicans im Harn 1620
Rhabarbernachweis im Harn 1621

Harnsäure, Purine:

Neue Synthese der Harnsäure, des Hydroxycaffeïns und des Aminodioxypurins 1621
Synthese des Hypoxanthins, Xanthins, Adenins und Guanins 1622
Synthese des Hypoxanthins 1623
Dimethylhypoxanthin 1624
Synthese des Xanthins 1625
Verhalten des Xanthins 1626
Synthese des Adenins 1627
Umwandlung des Aminodichlorpurins in Adenin 1628
Abspaltung des Chlors aus Aminodichlorpurin 1629
Aminoxypurin 1630
Structur des Adenins 1631
Synthese des Guanins 1632
Xanthinstoffe aus Harnsäure; angebliche Synthese des Xanthins aus Cyanwasserstoff 1633
Krystallisirtes Xanthin und Guanin; Darstellung von Dichloroxypurin 1634
Oxydichlorpurin 1635
Methylirte Oxydichlorpurine 1636
Oxypurin; Aminooxychlorpurin 1637
Aminooxypurin 1638
Diaminooxypurin 1639
Trichlorpurin 1640
Darstellung von Trichlorpurin 1641
Methylirte Trichlorpurine 1642
Hydurinphosphorsäure 1643
Wasserlösliche Urate organischer Basen; Entstehung und Auflösung der Harnsäureverbindungen aufserhalb und innerhalb des menschlichen Körpers 1644
Einwirkung von Formaldehyd auf Harnsäure; Darstellung von Harnsäure aus Pseudoharnsäuren 1645
Darstellung alkylirter Harnsäuren; δ-Methylharnsäure 1646
1-Methyl- und 1,7-Dimethylharnsäure 1647
Methylalloxan; Methyluramid 1648
Methylpseudoharnsäure; Methylharnsäure 1649
Dimethylharnsäuren 1650
Ueber die beiden Methyltrichlorpurine 1651
Verhalten des Trichlorpurins gegen Alkalien 1652
Methyldioxypurin 1653
Trimethyldioxypurin 1654
Verhalten des Methyltrichlorpurins gegen Alkalien 1655
Aminoderivate des Methyltrichlorpurins 1656

Seite

Synthese des Heteroxanthins und Paraxanthins 1657
Methyldichlorpurin 1658
Synthese des Heteroxanthins 1659
Methyloxychlorpurin; Paraxanthin 1660
Methylhypoxanthin 1661
Methylguanin 1662
Constitution des Caffeïns, Xanthins und verwandter Basen 1663, 1664, 1665
Caffeïdincarbonsäure; Kaffee und Kaffeesurrogate 1666
Die Caffeïnverbindung der Kolanufs; Werthbestimmung der Kolanufs und des Kolaextractes 1667
Caffeïn; Caffeïngehalt und Qualität bei chinesischem Thee 1668
Bestimmung des Caffeïns in Kaffee und Thee 1669
Bestimmung des Caffeïns in Kaffee und Thee; Eigenschaften des Caffeïns 1670
Bestimmung des Caffeïns im Kaffee; Analyse und Prüfung des Thees und seiner Fälschungen 1671
Bestimmung des Caramelüberzuges mit Zucker gebrannten Kaffees, sowie Untersuchung gebrannten Kaffees; Bestimmung von Theobromin im Cacao und in der Chocolade 1672
Untersuchung von Cacaopräparaten; Abbau des Theobromins 1673
Abbau des Theobromins 1674
Theobromursäure; Methylparabansäure 1675
Hydrotheobromursäure 1676
Carbonyldimethylharnstoff 1677
Methylcyanursäure; Methylbiuret 1678
Synthese des Theobromins 1679
Dimethylaminodioxypurin 1680
Dimethylaminooxypurin 1681
Abkömmlinge des Theobromins 1682
Alkyltheobromine 1683, 1684
Oxydation von Aethyltheobromin mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure; einige Derivate des Theobromins und die Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin 1685
Darstellung von Tetraalkylharnsäuren aus α-Dialkylharnsäuren auf trockenem Wege; Tetramethylharnsäure 1686
Tetramethylharnsäure 1687
Malonyldiäthylharnstoff und 1-3-Diäthylharnsäure 1688
Diäthylviolursäure 1689
Derivate des Malonyldiäthylharnstoffs 1690
Synthese der Diäthylharnsäure 1691
Verbindungen von Formaldehyd und Harnsäure 1692

Säurenitrile:

Umwandlung von Nitriten in Cyanide; Darstellung von Blausäure; Darstellung von Cyaniden 1692
Darstellung von Cyanverbindungen aus Carbiden; Darstellung von Cyaniden; Darstellung und Verarbeitung von Stickstoffverbin-

Seite

dungen; Darstellung von Cyaniden durch Fixirung des Luftstickstoffs; Darstellung von Cyaniden und Sulfocyaniden 1693
Darstellung von Cyaniden; Darstellung von Cyaniden aus Ammoniak und den Ammoniakwässern des Leuchtgasprocesses; Bildung und fabrikmäfsige Darstellung von Cyanammonium; Darstellung von Cyanalkalien; Darstellung von Alkalicyaniden 1694
Abscheidung der Cyanverbindungen aus Gaswasser oder anderen Lösungen 1695
Darstellung von Cyaniden und Ferrocyaniden aus Sulfocyaniden unter Gewinnung der Nebenproducte 1696
Nachweis der Cyanverbindungen in forensen Fällen 1697
Bestimmung des Cyans durch Silbernitrat bei Anwendung von Jodkalium und Ammoniak als Indicatoren 1698
Mafsanalytische Cyanbestimmung 1699, 1700
Einwirkung des Ammoniaks auf Zinkcyanid, Quecksilbercyanid und auf dessen Verbindungen mit Halogeniden 1701
Cyanstickstofftitan in einem Hochofenproducte; antitoxische Wirkung des Natriumhyposulfits auf normale Doppelnitrile; Blutlaugensalzfabrikation 1702
Wismuthblau; Ferrocyanide von Zink und Mangan 1703
Ueber Berlinerblau; Molekulargewicht des Ferrocyanäthyls; Darstellung von Nitroprussidnatrium; Ermittelung der Nitroprusside in Vergiftungsfällen; Einwirkung von Salpetersäure auf Kobalticyankalium; Darstellung von Rhodanbaryum aus gebrauchter Gasreinigungsmasse 1704
Reduction der Perthiocyansäure 1705
Darstellung von Chlorcyan; Cyanamidsilber; synthetische Methoden, welche aus der Untersuchung der Cyanalde (Aldehydcyanhydrate) hervorgegangen sind 1706
Derivate der Cyanalde 1707
Condensation des Cyanacetamids mit Chloroform 1708
Azelaïnsäurenitril und Nonomethylendiamin 1709

Diazoverbindungen. Metallorganisches:

Isonitramine und deren Spaltung in untersalpetrige Säure 1710
Acylirte Nitrosamine, ein Beitrag zur Diazofrage 1711
Synthese der Diazoparaffine; Verhalten des Diazomethans gegen Nitramine 1712
Derivate des Prozans 1713

Phosphorverbindungen. Metallorganische Verbindungen:

Einwirkung einiger Aether auf Phosphoniumjodid; Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Zinkäthyl; Constitution der phosphorigen Säure 1714
Acetodiphosphorige Säure 1715, 1716
Phosphorsäureäther des Allylalkohols 1717
Schwefelhaltige organische Arsenverbindungen 1718

Seite

Darstellung von Zinkäthyl; Verbindungen der Palladiumsalze mit Alkylsulfiden 1719
Verbindungen der Palladiumsalze mit Alkylsulfiden 1720

Aromatische Reihe.

Allgemeines:

Geschichte der Friedel-Crafts'schen Reaction; Raumformel für Benzol; der Benzolkern 1721
Der Benzolkern; Farbenreactionen der Salpeter- und Chlorsäure mit gewissen aromatischen Substanzen 1722
Volumetrische Bestimmung der Nitrogruppe in organischen Substanzen; die neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie 1723

Kohlenwasserstoffe:

Isomerisation des Hexamethylens 1724, 1725
Isomerisation des Methylhexamethylens 1726
Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf einige cyklische Verbindungen bei hoher Temperatur 1727
Einwirkung von Jodwasserstoff auf cyklische Verbindungen 1728
Umlagerungen bei der Einwirkung von Jodwasserstoff 1729
Kohlenwasserstoffe aus kaukasischer Naphta 1730
Constitution des Hexahydrobenzols 1731
Condensation des Acetons durch Kochen mit überschüssigem Zinkchlorid; Condensationsproducte cyklischer Ketone 1732
Untersuchungen in der hydroaromatischen Reihe; Constitution der Cyklohexenone aus 1,5-Diketonen; Hydrirungsstufen des Toluols . 1733
Hydrirungsstufen des m-Xylols; symmetrisches Menthol 1734
Berichtigung über Tetrahydrophenole und Dihydrobenzole; Synthese und Constitution des Isophorons 1735
Benzol, Toluol und andere Producte aus Mineralölen und flüssigem Theer; Darstellung von Benzol und ähnlichen Kohlenwasserstoffen; Unterscheidung des Steinkohlenbenzols vom Petroleumbenzin; Destillationsproducte von technisch reinem Benzol und seinen Homologen, sowie von technischen 90- und 50 proc. Benzolen und einigen Mischungen von Benzol, Toluol und Xylol 1736
Destillationsproducte von Rohbenzol 1737
Destillation von Gemischen aromatischer Kohlenwasserstoffe 1738
Dichten von Benzol- und Toluolmischungen; über die bei der Einwirkung von Benzol auf Chloral entstehenden phenylirten Aethan- und Aethylenderivate 1739
Einwirkung von Benzol auf Chloral 1740
Tetraphenyläthan; Tetraphenyläthylen 1741
Derivate von Tetraphenyläthylen 1742
Diphenyldichloräthylen; Triphenylvinylalkohol 1743
Derivate des Triphenylvinylalkohols 1744

Seite

Halogenaddition an phenylirte Aethylenderivate 1745
Diphenyltetrachloräthan; Chlorstyrol; Phenylchloräthane 1746
Halogenirte Phenyläthane 1747
Tetraphenylmethan 1748
Versuche zur Darstellung des α-α-β-Triphenyläthans 1749
Umkehrbare Umwandlung des Styrols in m-Styrol unter dem Einfluſs der Wärme; über das zweite Stilben 1750

Nitroderivate:

Specifisches Gewicht des festen Nitrobenzols; Einwirkung von Natrium auf Nitrobenzol 1751
Reduction aromatischer Nitrokörper; elektrolytische Reduction des Nitrobenzols 1752
Trennung der im Handels-Nitrotoluol vorhandenen Verbindungen; Dinitrotoluol 1752
Darstellung von künstlichem Moschus 1754
Fabrikation von künstlichem Moschus und von nitrirten Kohlenwasserstoffen der Gruppe $C_{11}H_{16}$; Darstellung von Nitroderivaten von Kohlenwasserstoffen aus Halogenderivaten 1755
Derivate des Butyltoluols 1756
Ueber das tertiäre Butyltoluol und seine Nitroproducte; Darstellung von Nitronaphtalinen 1757
Darstellung von Farbstoffen aus Dinitronaphtalinen 1758

Halogenderivate:

Austausch von Brom gegen Chlor in aromatischen Verbindungen . . 1758
Einwirkung von Natrium auf Bibrommesitylen 1759
Jodderivate des Chlorbenzols; Wanderung der Jodatome bei der Nitrirung von aromatischen Jodderivaten 1760
Ueber p-Brom-m-dinitrotoluol und einige seiner Derivate 1761
Bromdinitrotoluol und seine Derivate 1762, 1763
Die farbigen Verbindungen, die aus Natriumäthylat und gewissen aromatischen Nitroverbindungen entstehen 1764
Einwirkung des Phenyljodidchlorids auf Quecksilberdiphenyl. Darstellung des Diphenylchlorjods und anderer Körper 1765
Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenyljodidchlorid; Untersuchungen in der Stilbenreihe 1766
Halogenirte Stilbene 1767
Methylirte Chlorstilbene 1768
Naphtalintetrabromid 1769

Schwefelderivate:

Darstellung von Sulfinsäuren der aromatischen Reihe 1770
Amide aromatischer Sulfosäuren 1771
Stärke einiger Sulfosäuren; Benzolsulfinsäure als Reagens 1772
Oxydation des Hydroxylamins durch Benzolsulfochlorid 1773

Seite

Derivate der Benzolsulfosäure 1774
Umlagerung der Phenylsulfaminsäure 1775
Umlagerung von Sulfosäuren; Verhalten von p-Toluolsulfinsäure gegen Ammoniak und dessen Abkömmlinge, Amine, Hydrazine, Hydroxylamine, Oxime und Aldoxime 1776
Einwirkung von Hydrazin auf p-Toluolsulfinsäure 1777
Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Toluolsulfinsäure 1778
Abkömmlinge der Toluolsulfinsäure; Verfahren zur Darstellung von Toluolsulfosäure und Sulfobenzoësäure durch Oxydation von Orthothiokresol; Darstellung und Reinigung des o-Toluolsulfosäurechlorids 1779
Darstellung der Sulfochloride des Toluols; Toluolsulfosäure 1780
Oxydation der Nitrotoluolsulfosäure 1781, 1782
Dinitrodibenzyldisulfosäure 1783
Trimethylmethandimethylbenzolsulfosäure; Sulfonketone der Naphtalinreihe 1784
Sulfonketone der Naphtalinreihe 1785
Umwandlung von Chlornaphtalindisulfosäuren in Dichlornaphtalinsulfosäuren 1786
Umwandlung von 1-1′-Dichlornaphtalin in 1-4′-Dichlornaphtalin durch Salzsäure; Producte der Hydrolyse der 1 : 1′-Dichlornaphtalin-3-sulfosäure 1787
Mono- und Dimethylamid der β-Naphtalinsulfosäure 1788
Darstellung der Kaliumsalze der α- und β-Naphtalinthiosulfosäure und der o-Toluolthiosulfosäure; Darstellung von grauen, braunen und schwarzen Baumwollfarbstoffen 1789

Aminoderivate:

Trennung der primären, secundären und tertiären Amine; Einwirkung von Chlorstickstoff auf Anilin, Methyl- und Dimethylanilin 1790
Verbindungen von Metallsalzen mit organischen Basen 1791
Verbindungen von Metallsalzen mit den Homologen des Anilins und ihren Isomeren 1792
Anilidbildung 1793
Darstellung von Acetanilid und von Acettoluidin; Halogenadditionsproducte der Anilide 1794
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin und seine Salze . . 1795
Einwirkung der Ester auf aromatische Amine; Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper 1796
Einwirkungsproducte von Oxaläther auf aromatische Amidokörper . 1797
Naphtylendioxaminsäure, Naphtylendioxamin, Naphtylendiamin . . . 1798
Reaction von 1-8-Naphtylendiamin mit Oxalester 1799
Studie über Verkettungen. Nitroaniline; Nitrosoaniline; die Dinitrosamine des Aethylenanilins; die Aethylentoluidine und ihre Derivate 1800
Dinitrosamine des Aethylenanilins und ihre Derivate 1801

Seite
Dinitrosamine des Aethylentoluidins und ihre Derivate 1802
Studien über Verkettungen; das Monomethylanilin; das Aethylanilin 1803
Die salzsauren Salze des Monomethyl- und Dimethylanilins; Addition von Jodmethyl an Nitrosodimethylanilin 1804
Darstellung von o- und p-Nitrobenzylanilin und deren Homologen; Nitrosomethyldiphenylamin 1805
Pentaphenylbiguanid; das Anilin und die Bromfettsäuren; Studien über Verkettungen; das Anilin und die Bromfettsäureamide . . 1806
Studien über Verkettungen; die Bildung von Säureaniliden; Einwirkung von Säurechloriden auf die Imidoester und Isoanilide und auf die Structur der Silbersalze der Anilide 1807
Einwirkung von Säurechloriden auf Isoanilide 1808
Formylacylanilide 1809
Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Formanilid 1810
Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Formanilide 1811
Ueber Diacylanilide 1812
Bildung von Diacetanilid; Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige alkylirte Oxysäuren 1813
Einwirkung von Phenylisocyanat auf alkylirte Oxysäuren 1814
Studien über den Dicarboxylglutaconsäureester 1815
Additionsproduct von Anilin an Dicarboxylglutaconsäureester 1816
Einwirkung aromatischer Amine auf Diacetylweinsäureanhydrid; substituirte Aminsäuren und Imide der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure 1817
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säuren; Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil und Dichlormaleïnanil 1818
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil und Dichlormaleïnanil 1819
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succintoluil 1820
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citraconanil 1821
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf as-Dimethylsuccinanil, Dichlormaleïnimid und Succinimid 1822
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf as-Dimethylsuccinanil . . 1823
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlormaleïnimid . . . 1824
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinimid 1825
Aethylidendiphenamin 1826
Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Chloride des Carbodiphenylimids 1827
Einwirkung schwefliger Säure auf aromatische Hydroxylamine . . . 1828
Ueber N-Alkylhydroxylamine 1829
N-Alkylhydroxylamine 1830
Oxyanisylphenylharnstoff, Oxydiphenylharnstoff 1831
Oxybenzylphenylthioharnstoff, Oxydiphenylthioharnstoff 1832
Einwirkung von Furfurol auf aromatische Hydroxylamine; Bildungsweise der Bisnitrosylbenzyle 1833
Bildungsweise der Bisnitrosylbenzyle 1834

Seite

Einwirkung von Brom auf β-Benzylhydroxylamine und die Constitution der Bisnitrosylbenzyle 1835
Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol 1836
Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol; Molekularverbindungen des o-Toluidinbromhydrats mit Benzol und Thiophen . . 1837
Orthotoluidin und Metatoluidin; Paratoluidin 1838
Nitrotoluidin im Vergleich mit den Nitro- und Chloranilinen; isomere Amidine 1839
Nichtexistenz von vier Methenylphenyl-p-tolylamidinen 1840
Trennung des Dehydrothio-p-toluidins von der Primulinsulfosäure; das Benzylamin 1841
Die Benzylimide der Aepfelsäure; p-Nitrobenzylbasen 1842
p-Nitrobenzylbasen 1843
Einwirkung des Nitrobenzylchlorids auf Hydroxylamin 1844
β-o-Nitrobenzylhydroxylamin 1845
Metaxylidin im Vergleich mit Anilin und den Toluidinen; Gehaltsbestimmung der Handelsxylidine 1846
Darstellung des benachbarten m-Xylidins 1847
Neue symmetrische aromatische Harnstoffe 1848
Die isomeren Carvylamine 1849
Isomere Carvylamine 1850
Cosaprin, ein neues Antipyreticum; Darstellung von acetsulfanilsaurem Natrium 1851
Benzylsulfaminsäure und Derivate der Benzylsulfnitrosaminsäure . . 1852
Derivate der Benzylsulfnitrosaminsäure 1853
Derivate der p-Tolylsulfnitrosaminsäure 1854
Darstellung eines haltbaren und leicht diazotirbaren Salzes des Naphtylamins; Dimethylnaphtylamin 1855
Darstellung von β_1-Naphtylamin-β_2-α_3-β_4-trisulfosäure; Darstellung einer neuen Naphtylendiaminsulfosäure 1856
Naphtylcarbamide; Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf monosubstituirte Orthodiamine 1857
Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf monosubstituirte Orthodiamine 1858
Hexahydro-o-phenylendiamin 1859
Derivate des Hexahydro-o-phenylendiamins 1860
Hexahydrophenylenharnstoff; Hexahydrodiphenylchinoxalin 1861
Darstellung von p-Phenylendiamin aus Amidoazobenzol 1862
Ueber das o-Nitro-p-phenylendiamin 1863
Derivate des o-Nitro-p-phenylendiamins 1864
Derivate des Amidodimethylanilins; Amidoazimidobenzol 1865
Derivate des Tetramethyl-m-phenylendiamins 1866
Reduction des m-Nitrodimethyl-p-toluidins 1867
Trimethylen-p-tolyldiamin und γ-Jodpropylamin 1868
Darstellung von Sulfosäuren und von braunen bis schwarzen Farbstoffen aus denselben 1869
Reductionsproducte der nitrirten Dimethylaniline 1870
Darstellung einer dichlorirten Base aus Benzidin 1871

Seite

Darstellung neuer Chlor- und Bromderivate des Benzidins und neuer direct färbender Baumwollfarbstoffe; Darstellung neuer Amine, die sich sowohl von Benzidinbasen als auch von Diphenylamin ableiten lassen, und von Farbstoffen aus diesen Diamidoderivaten 1872
Die Reduction des Pikramids 1873, 1874
Triamidonitrobenzol 1875
Synthese von symmetrischem Tetraamidobenzol vermittelst Dinitrodichlorbenzol 1876

Phenole:

Ueberführung von Phenolen, Naphtolen, Dioxynaphtalinen in neue Producte, welche an Stelle der OH-Gruppe den Atomcomplex $-OCH_2N<^{R}_{R}$ enthalten; Darstellung von aromatischen Phenolen mit im Kern substituirter CH_2NR_2-Gruppe 1877
Isolirung hydroxylirter Phenoläther aus Gemengen; Nachweis von Dulcin; Isobutylphenoxyessigsäure 1878
Anisoylacetylessigsäureäthyläther 1879
Anisylisoazolon 1880
Einwirkung von Phosgen bezw. Chlorkohlensäureester auf p-Acetylamidophenole und p-Oxyphenylurethane 1881
p-Nitro- und p-Amidophenoxylessigsäure und einige Derivate 1882
Acetyl- und Benzoyl-p-amidophenoxylessigsäure 1883
Amidophenoxylessigsäure und Derivate 1884
Derivate der p-Amidophenoxylessigsäure 1885
Oxime der Mucophenoxychlorsäure und Mucophenoxybromsäure . . 1886
Mucophenoxybromoxim 1887
Oxime der Mucophenoxychlorsäure 1888
Abkömmlinge des Phenyläthers 1889
Trennung von Acetanilid, Exalgin, Phenacetin und Methacetin auf mikrochemischem Wege 1890
Darstellung von Chlorphenol; ein o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinimid (Bromopyrantin) 1891
Darstellung von p-Nitrophenol und aromatischen Nitrosulfosäuren; Nachweis der Pikrinsäure und Unterscheidung von Dinitrokresolkalium (Safransurrogat) 1892
Aluminate und Pikrate; Einwirkung von Chlor auf o-Amidophenole, auf o-Diamine und auf o-Diamidopseudocumol 1893
Darstellung von Paraamidophenol; Ortho- und Paraamidophenol . . 1894
Metol; Darstellung von Diacetyläthyl- und -methylamidophenol; Darstellung rhodaminähnlicher Farbstoffe aus o-Sulfobenzaldehyd 1895
Einwirkung von Formaldehyd auf p-Phenetidin und p-Anisidin in saurer Lösung; Darstellung von Lactyl-ω-chlor-p-phenetidin und -bromphenetidin 1896
Darstellung von Lactyl-p-phenetidin; zur Kenntnifs des im Kern bromirten Phenacetins; Constitution eines Bromphenacetins . . 1897
Holocaïn; rasche Bestimmung von Guajacol und Handelskreosoten . 1898

Seite

Unterscheidung der verschiedenen Holztheere; Darstellung eines im Benzolkern einfach chlorirten Metakresols; Salze und Derivate des Dinitro-o-kresols 1899
Ueber eine Classe eigenthümlicher Nitrirungsproducte von Phenolen 1900
Anethol und seine Homologen 1901
Anethol und seine Isomeren 1902
Derivate des Anethols 1903
Krystallographie verschiedener Indophenole 1904
Krystallographische Untersuchungen 1905
Darstellung von Tetranitrodiphenylsulfid 1906
Darstellung eines braunrothen Farbstoffes aus Diphenylendisulfid; Additionsvermögen ungesättigter Sulfone gegenüber Halogen und Halogenwasserstoff 1907
Additionsvermögen ungesättigter Sulfone 1908, 1909
Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid und alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf symmetrische Dibromsubstitute von Sulfonen 1910
Amyläther der Tolylsulfonpropylenthioglycole 1911
Naphtylsulfonpropylenthioglycole 1912
Krystallographische Untersuchung einiger neuer Sulfonverbindungen; Krystallform des p-Dibromsulfobenzids; Aethylendinitrophenyldisulfon 1913
Silbersulfophenat 1914
Sulfosäuren der aliphatischen Kreosotester; Reaction zur leichten Unterscheidung von α- und β-Naphtol 1915
Salze des Dinitronaphtols mit verschiedenen Metallbasen; über verschiedene Aminverbindungen des Dinitronaphtols und über dessen Chlorirung 1916
Umwandlung von Aminen in Phenole; Darstellung von Monoalkyläthern aus Dialkyläthern zweiwerthiger Phenole 1917
Darstellung von Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylbrenzcatechin; Reaction der o-Phenole und Derivate des Antimonylbrenzcatechins; Darstellung von Pyrocatechinanhydromonoessigsäure . . . 1918
Nitrosoproducte der Monoäther des Brenzcatechins 1919
Phosphoguajacol und Phosphatol 1920
Derivate des Guajacols 1921
Neue Derivate des Guajacols 1922
Einige Derivate des Guajacols; über das Bromveratrol 1923
Veratrylendiamin 1924
Condensation von Chloral mit Resorcin 1925
Hydrirung des Orcins 1926
Zwei Modificationen des Mononitrosoorcins 1927
Di- und Monomethylnitrosoorcin 1928
Dimethyl- und Monomethylnitrosoorcin 1929
Derivate des Amidoorcins und Methylamidoorcins 1930
Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol 1931
Darstellung von Vanillin; Oxydation aromatischer Verbindungen mit Allenyl- und Propenylseitenketten; Oxydation von Methylisoeugenol 1932
Oxydation des Methylisoeugenols 1933

Seite
Derivate des Eugenols 1934
Derivate des Dioxynaphtalins 1935
Darstellung einer Sulfosäure des Naphtoresorcins; Darstellung von Wismuthoxyjodidpyrogallat 1936
Vorkommen von Phloroglucin in den Pflanzen; neue Synthese des Phloroglucins 1937, 1938
Aether des Phloroglucins und eine Synthese des Hydrocotoins . . . 1939
Hydrocotoin 1940
Nitrosoproducte des Phloroglucindiäthyläthers 1941, 1942
Ueber Cörulignonfarbstoffe 1943
Darstellung neuer Farbstoffe 1944
Darstellung beizenfärbender stickstoffhaltiger Farbstoffe der Naphtalinreihe 1945

Alkohole:

Einwirkung von Stickstofftrioxyd und Stickstofftetroxyd auf Alkohole 1945
Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf o- und p-Nitrobenzylalkohol; m-Nitrobenzylverbindungen 1946
Nitrobenzylverbindungen 1947
Einige aromatische Amidoalkohole und deren Derivate 1948, 1949
Constitution des Dibrompseudocumenolbromids und ähnlicher Verbindungen 1950
Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohol 1951
Monobrompseudocumenolbromid und -dibromid 1952
Einwirkung von Brom auf Phenolalkohole; Einwirkung von Salpetersäure auf Triphenylmethan 1953
Synthese von secundären α-Trichlorcarbinolen und ihr Verhalten gegen Kalilauge; Anwendung von Ozon bei der Darstellung von Farbstoffen; Einwirkungsproducte von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf p- und m-Sulfanilsäure 1954
Rothe Farbstoffe der Triphenylmethanreihe 1955
Darstellung grünblauer, beizenfärbender Farbstoffe der Triphenylmethanreihe; Constitution des Patentblaus 1956, 1957, 1958
Untersuchung einiger Farbstoffe, die sich von Chlorbenzaldehyd ableiten; Bildungsweise von Farbstoffen der Malachitgrünreihe . . 1959
Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittelst o-Sulfbenzaldehyd oder mittelst Benzaldehyd-2-5-disulfosäure 1960
Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittelst asymmetrischen m-Chlor-o-sulfobenzaldehyds oder mittelst o-Chlorbenzaldehyds; Darstellung alkaliechter grüner und blaugrüner Farbstoffe der Malachitgrünreihe; Darstellung eines chlorhaltigen blauen Farbstoffes der Triphenylmethanreihe 1961
Ueberführung der Paranitrodiaminotriphenylmethane in Fuchsine oder in Basen, die den Fuchsinen entsprechen 1962
p-Benzoyltoluol 1963
Darstellung blauer, basischer Farbstoffe; Darstellung von Parafuchsin und Fuchsin mittelst p-Amidobenzylalkohol; Darstellung von Paraleukanilin 1964

Seite

Reduction der Farbstoffe vom Typus des Fuchsins und Malachitgrüns; das vermeintliche Tetrachlorhydrat des Leukanilins; Vergleich zwischen den Imidoäthern und den Rosanilinen 1965
Unterschied des Fuchsins S und des gewöhnlichen Fuchsins bei der Schiff'schen Reaction; die Schiff'sche Reaction, angewandt auf das Fuchsin S 1966
Anwendung der Schiff'schen Reaction auf substituirte Fuchsine; Verhalten von fuchsingefärbten Materialien zu Lösungsmitteln; Darstellung von Rhodamindialkylamiden 1967
Darstellung von Carboxylderivaten der Amido- und Oxytriphenylmethane 1968

Säuren mit 2 At. Sauerstoff:

Ueber Acylsuperoxyde 1968
Darstellung hexahydrirter Benzylamincarbonsäuren 1969
Vergleichende Untersuchung der echten Säureamide mit dem sogenannten Nitramid 1970
Constitution der Säureamidsalze 1971
Constitution der Benzanilide; Benzoylphenylsemicarbazid 1972
Gemischte Amidine 1973, 1974
Amidirte Amidine 1975
Einwirkung von Natriumäthylat auf Amidbromide 1976
Einwirkung von Natriumäthylat auf Bromamide 1977
Aromatische Amine 1978
Hydrolyse der Säureamide; Urethane 1979
Reaction von Phosphorpentachlorid mit Urethanen 1980
Reaction von Phosgen mit Urethan 1981
Esterbildung einfach substituirter Benzoësäuren; Esterificationsgeschwindigkeit der monosubstituirten Benzoësäuren und die Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester 1982
Hydrolyse substituirter Benzamide 1983
Darstellung aromatischer Amide 1984
Hydrolyse substituirter Benzamide 1985
Bildung der Hippursäure im thierischen Organismus; Nitril der p-Chlorbenzoësäure; Darstellung von m-Brombenzoësäure und von Bromamidobenzol 1986
Darstellung der s-Tribrombenzoësäure aus s-Tribromanilin; Jodosobenzoësäuren 1987
Jodosobenzoësäure 1988
Derivate der Hexahydroanthranilsäure 1989
Hexahydroanthranilsäureamid 1990
Derivate der Anthranilsäure 1991
Darstellung von Acetanthranilsäure durch Oxydation von Aceto-toluidid mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat; Amidine der Anthranilsäure 1992
Amidine der Anthranilsäure 1993
Phenylglycin und Phenylglycincarbonsäure und deren Verhalten im Thierkörper 1994

Seite
Derivate des o-Benzoësäuresulfimids 1995
Die isomeren Chloride der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure 1996
p-Nitrobenzoësäuresulfimid 1997
Saccharеïne, neue Farbstoffe, Derivate des Benzoësäuresulfimids . . 1998
Saccharеïne 1999
Condensationsproduct des Saccharins mit Resorcin 2000
Derivate des Saccharins, Saccharеïne 2001
Condensationsproducte des Saccharins mit den Phenolen 2002
Saccharеïne; Verbesserungen in der Darstellung von Farbstoffen (Saccharofluoresceïn) 2003
Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Mucochlorylchlorid, Mucobromylbromid und die correspondirenden Säuren 2004
Einwirkung von Salpetersäure auf die Methylamide der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure 2005
Einwirkung von Salpetersäure auf die Methylamide der Phenylpropionsäure 2006
Darstellung von Phenylessigäther; Pseudophenylessigsäure 2007
Einwirkung von Bromdiphenylmethan auf Natracetessigester 2008
Ueber eine Isomere der Triphenylacrylsäure und die Umwandlung dieser in jene 2009
Paraxylylessigsäure 2010
v-Durolcarbonsäure 2011
Einwirkung von Cyanessigester bezw. Benzylcyanid auf Aldehyde, Ketone, Aldehydammoniak etc. 2012
Einwirkung von Benzylcyanid auf Methylal und Desoxybenzoïn . . 2013
Stereoisomere Phenylnitrozimmtsäuren 2014
Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte organische Verbindungen. Disulfid der Thiobenzoylessigsäure 2015

Säuren mit 3 At. Sauerstoff:

Ueber die Hagemann'schen Cyklomethylhexenoncarbonsäureester . 2016
Isomere Campher 2017
Bildung freier Phenolcarbonsäurechloride; Darstellung eines Tribromsalols; Darstellung von Chlor-, Brom- und Jodsalicylsäure . . . 2018
Darstellung von Jodderivaten der Oxybenzoësäuren; Darstellung von Dijodsalicylsäureestern 2019
Darstellung von Chloriden substituirter Salicylsäuren; Darstellung von Salicylessigsäure; Acetsalicylsäure 2020
Aminooxycarbanilcarbonsäure und Azofarbstoffe aus derselben . . . 2021
Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf o-Methoxysulfaminbenzoësäure; Orthoform, ein Localanästheticum für Wundschmerz, Geschwüre etc. 2022
Derivate der p-Oxybenzoësäure und Anissäure 2023
Darstellung von substituirten o-Toluylsäuren; Darstellungsweise der Glyoxylsäuren der aromatischen Reihe 2024
Darstellung der aromatischen Glyoxylsäuren 2025
Condensation von Aethyloxalylchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen 2026

Seite

Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Pseudocumol und Mesitylen 2027
Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe 2028
Glyoxylsäuren und Aldehydderivate der Phenoläther 2029
Phenolglyoxylsäuren 2030
Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Diphenyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid; Spaltung der Phtalide durch kaustische Alkalien 2031
Einwirkung von Oxaläther und Natriumäthylat auf Nitrotoluole und die Synthese nitrirter Phenylbrenztraubensäure 2032
Verhalten der Nitrophenylbrenztraubensäure 2033
Nitrophenylbrenztraubensäure 2034
Darstellung nitrirter Phenylbrenztraubensäuren; Darstellung von p-Nitro-m-methoxyphenylbrenztraubensäure 2035
Nitrosubstituirte Hydroxamsäuren 2036
Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. II. Abhandlung. Umlagerung ungesättigter α-Oxysäuren zu γ- und α-Ketonsäuren . . 2037
Verhalten der Phenyloxycrotonsäure 2038
Oxypentensäure 2039
Einwirkung von β-Ketonsäureestern auf p-Phenetidin 2040
β-Benzoylpropionsäure 2041
Darstellung und Eigenschaften der Phenoxyzimmtsäure 2042
Eine merkwürdige Umwandlung einer α-Ketonsäure in die zugehörige α-Amidosäure 2043
Neue Synthese des Tyrosins; Condensation von Mandelsäure mit Phenolen 2044
Oxydiphenylessigsäure 2045
Einige neue γ-Ketonsäuren 2046
Darstellung von Phenacylcyanessigsäurederivaten 2047
Phenacylcyanessigsäureäther 2048, 2049
Angebliche Umlagerungen in der Mesitylenreihe; ein Sulfoderivat der Dimethylamidobenzoylbenzoësäure 2050
Ditolylphtalid 2051
Derivate des Ditolylphtalids; Triphenylcarbinoltricarbonsäure 2052
p-Toluyl-o-benzoësäure und ihre Derivate 2053
Derivate der p-Toluyl-o-benzoësäure 2054
Reduction der Desylenessigsäure und Constitution der Pyroamarsäure 2055

Säuren mit 4 At. Sauerstoff:

Alkylhydroresorcylsäuren 2055
Phenylhydroresorcylsäure 2056
Phenylhydroresorcylsäureäthyläther 2057
Nitril der Phenylhydroresorcylsäure 2058
o-Chlor- und p-Nitrophenylhydroresorcylsäureäthyläther 2059
m-Nitrophenylhydroresorcylsäureäthyläther 2060
Darstellung von Brenzcatechinkohlensäurederivaten; Darstellung von Piperonylsäure durch Oxydation von Piperonal mittelst einer alkalischen Kaliumhypobromitlösung 2061

Seite
Darstellung von Piperonalderivaten 2062
Phenylglycerinsäure 2063
Darstellung von Carbonyl-m-diamidosalicylsäure 2064
Quantitativer und qualitativer Nachweis des Santonins in den Blüthenköpfchen von Artemisia maritima 2065
Reaction auf Santonin; Oxysantonine und ihre Entstehung im Thierkörper nach Darreichung von Santonin 2066
Constitution des Oxysantonins; Oxydation von Naphtalin 2067
Darstellung von Phtalsäure und Sulfophtalsäure aus Naphtalin oder Naphtalinderivaten; Ester der Phtalsäure und der Tetrachlorphtalsäure 2068
Anilide der Phtalsäure 2069
Phtalsäure- und Bernsteinsäureeugenolester; chinoide Derivate des Phenolphtaleïns 2070
Dibromdimethyläther des Phenolphtaleïns 2071
Ueber einen gelben Farbstoff, welcher vom Dinitrofluoresceïn abstammt 2072
Verbesserungen in der Fabrikation von Farbstoffen (Anisoline) . . . 2073
Darstellung von Anisolinsulfosäuren, von Rhodamindialkylamiden, von neuen Farbstoffen aus der Gruppe der Phtaleïne und eines Farbstoffes aus Diresorcin und Phtalsäureanhydrid 2074
Darstellung von Rhodaminsulfosäuren der m-Alkyloxyphtalsäuren; Condensationsproducte des Chlorals mit den alkylirten m-Oxy- und s-Dioxybenzoësäureestern und eine Synthese von Alkyloxyphtalsäuren 2075
Condensation von Chloral mit alkylirten Oxybenzoësäureestern . . . 2076
Ueber Xylylsäure und Methylterephtalsäure, sowie über die Darstellung von Methylterephtalsäure und Methylisophtalsäure 2077
Xylylsäure 2078
Tetra- und Hexahydroxylylsäure 2079
Methylterephtalsäure; Methylisophtalsäure 2080
Condensationen γ-disubstituirter Itaconsäureester mit Aldehyden und Ketonen 2081

Säuren mit mehr als 4 At. Sauerstoff:

Verhalten der Acetylgallussäure und des Acetyltannins gegen Jodquecksilberchlorid; Ersatz des Hautpulvers bei Bestimmung der Gerbstoffe 2082
Bestimmung von Tannin mittelst Hautpulver; Darstellung der Tribenzoylgallussäure 2083
Darstellung einer alkalilöslichen Benzoylverbindung des Gallussäureanhydrids; Darstellung eines Condensationsproductes aus Salicylsäure und Gallussäure und aus Tannin und Formaldehyd . . . 2084
Digallussäure; Sinapinsäure 2085
Alkaptonsäuren 2086
Phenacetylmalonsäureäthyläther 2087
Dioxynaphtalincarbonsäureäthyläther 2088

Seite

Derivate des Diacet- und Dibenzoylbernsteinsäureesters 2089
Dibenzoylfumarsäureester 2090
Azoopiansäure 2091
Azohemipinsäureimid 2092
Bildung von Estersäuren und Säureanhydriden; Dimorphie der Hemipinmethylestersäure 2093
Esterbildung 2094
Einwirkung der Alkohole auf die Isoimide 2095
Einwirkung von Alkoholen auf Isoimide 2096
Veresterung von Hemipinaminsäure 2097
Norhemipinsaure Salze 2098
Tautomerie der Orthoaldehydsäuren 2099
Isomere Ester der Methylnoropiansäure 2100
Hydrochinontetracarbonsäureester aus Acetondicarbonsäureester; die sogenannte Kaffeegerbsäure (Glycosylkaffeesäure) und deren successiver Abbau zu Kaffeesäure, Vinylbrenzcatechin und Brenzcatechin 2101
Chemie der sogenannten Gerbsäuren (Glycotannoide); über die nach Tannin- und Gallussäurefütterung im Harn ausgeschiedenen Substanzen 2102
Lösliche Verbindung von Hydrastin mit Monocalciumphosphat . . . 2103
Cochenillefarbstoff 2104
Carminsäure 2105

Aldehyde:

Darstellung aromatischer Ketone und Aldehyde 2106
Darstellung aromatischer Aldehyde 2107
Condensation von Aldehyden mit Körpern, welche die Methylengruppe zwischen negativen Radicalen enthalten; Darstellung aromatischer Aldehyde durch Erhitzen der entsprechenden Glyoxylsäuren mit primären aromatischen Aminen 2108
Die molekulare Umlagerung der Oxime vermittelst gewisser Metallsalze 2109
Umlagerung der Aether einiger Isoaldoxime 2110
Intramolekulare Umlagerung der Aether einiger Isoaldoxime 2111
Sauerstoffactivirung bei der langsamen Oxydation von Triäthylphosphin und Benzaldehyd 2112
Ueber das aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd entstehende Glycol und sein Verhalten gegen Schwefelsäure 2113
Verbindungsgrenze des Benzaldehyds mit Blausäure in verdünnter Lösung; salzsaure Salze der Diphenyloxäthylaminbasen 2114
Bildung der Diphenyloxäthylaminbasen aus Benzaldehyd einerseits und Glycocoll resp. Benzylamin andererseits 2115
Hydrobenzamid, Amarin, Amarinhydrat und Lophin; Einwirkung von Formaldehyd auf Amarin 2116
Laurent's Amaron; 2-5-Dichlorbenzaldehyd 2117
Condensationsproducte des Dichlorbenzaldehyds 2118
Einwirkung von Dichlorbenzaldehyd auf Phenole 2119

Seite
Benzaldehydsulfosäure und deren Derivate 2120
p-Amidobenzaldehyd 2121
Amidobenzaldehyd 2122
Darstellung von Nitrodimethylamidobenzaldehyd, von Nitrochlordimethylamidobenzaldehyd und von Cyanbenzaldehyd 2123
Synthese aromatischer Aldehyde 2124
Darstellung von künstlichem Moschus; das 3-4-Dioxycinnamylidencumaranon; Salicylaldehyd 2125
Verbrennungs- und Bildungswärmen einiger Derivate des Salicylaldehyds 2126
Derivate des Anisaldehyds 2127
Derivate von Protocatechualdehydäthyläther: Darstellung von Condensationsproducten aus Protocatechualdehyddimethyläther und Opiansäure mit p-Phenetidin 2128
Darstellung eines Condensationsproductes aus Protocatechualdehyd und p-Phenetidin; Darstellung von Methylcarbonsäureestern des Protocatechualdehyds und von Vanillin; Darstellung von Vanillin durch Elektrolyse; Darstellung von Vanillin aus Eugenol . . . 2129
Trennung des Vanillins von Methoxysalicylaldehyd; Darstellung von Vanillin aus Vanilloylcarbonsäure; Darstellung von Homologen des Vanillins 2130
Darstellung eines Condensationsproductes aus Vanillin und Phenetidin; Phenetidinderivate des Vanillins, Methylvanillins, Protocatechualdehyds und der Opiansäure; Anwendung der Perkin'schen Reaction auf einige Aldehyde der Naphtalinreihe 2131

Ketone:

Nitroketone, Oxyketone, Ketochloride und Ketobromide; über organische Synthesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittelst Eisenchlorid 2132
Einwirkung der Säurechloride auf Benzol und die einatomigen Phenole bei Gegenwart von Eisenchlorid 2133
Einwirkung halogenirter Säurechloride auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 2134
Einwirkung von halogenirten Säurechloriden auf Benzol 2135
Einwirkung von Chloracetylchlorid auf einige aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid 2136
Anwendung der Methode von Friedel und Crafts zur Darstellung aromatischer Ketone und Aldehyde; Einwirkung von Benzaldehyd auf Ketone 2137
Dipropyl- und Diacetylketon 2138
Isomerie der Anile und Hydrazone 2139
Anwendung der Carvoximmethode zur quantitativen Bestimmung von Carvon im verfälschten Krauseminzöl; Semicarbazone cyklischer Ketone 2140
Bromirte Ketone 2141
Ketonester 2142

Seite
Halogenderivate des Methylphenylketons 2143
Derivate des Acetophenons; halogenirte Ketone 2144, 2145
Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenol und dessen Aether . . 2146
Phenacylverbindungen 2147
Die tautomeren Formen des Dibenzoylmethans 2148
Ueber Benzalpinakolin 2149
Dinitrophenyldiacetylmethan 2150
Condensation von Säureestern und Cyaniden mittelst Natriumäthylat 2151
Cyanbenzylphenylketon 2152
Desoxybenzoincarbonsäure 2153
Imidobenzoylbenzylcyanid 2154
Pseudoindoxylcarbonsäure; Oxymethylenbenzylcyanid 2155
Diphenylcyanvinylamin; Anilidomethylenbenzylcyanid 2156
Benzoyloxymethylenbenzylcyanid; Cyanbenzylmethylketon 2157
Cyanbenzylpropylketon, Cinnamylbenzylcyanid, Phenacetobenzylcyanid 2158
Condensationen mit Phenylaceton 2159
Condensation von Benzaldehyd mit Phenylaceton 2160
Analogon des Indigos in der Indenreihe, das Diphtalyläthen 2161
Derivate des α-Hydrindons 2162, 2163
Eine Farbstoffgruppe aus Anhydrobisdiketohydrinden 2164
Hexahydrobenzophenon und seine Oxime 2165
Oxime des Hexahydrobenzophenons und Hexahydropropiophenons . . 2166
Triphenyläthanon 2167, 2168
Triphenylchloräthylen; Triphenyläthandiol 2169
Gallacetophenon 2170
Derivate des Benzophenons 2171
Aromatische Oxyketone 2172
Tetraoxybenzophenon, Tetraoxyphenylnaphtylketon 2173
Färbevermögen und Derivate von Maclurin 2174
Die Base des Hypnoacetins und ihre Derivate 2175
Darstellung und Constitution des Phtalgrüns 2176
Ueber das symmetrische Tetramethyldiamidodiphenyltetramethyldiamidodianthranol des entsprechenden Oxanthranols; Constitution des Phtalgrüns 2177
Synthesen mit Hülfe des bei 88° schmelzenden o-Phtalyltetrachlorids; Darstellung von Diphenylanthron; Untersuchung einiger Homologen des Diphenylanthrons 2178
Ditolylphtalid 2179
Ditolylphenylmethancarbonsäure 2180
Phenyltolylphtalid 2181
Synthesen mit Hülfe des bei 88° schmelzenden Phtalyltetrachlorids; höhere Homologe des Diphenylanthrons 2182
Phenyltolylmethylanthron, Ditolylmethylanthron 2183
Spaltung des Isohydrobenzoins in optisch active Componenten; Ketone der Naphtalinreihe; Serie neuer cyklischer Ketone 2184
Cyklische Ketone aus Holztheer 2185
Darstellung von Benzoyltriaceton- und Benzoylbenzaldiacetonalkamin bezw. deren Salzen; Mesitylendiketone 2186

Seite
Dioxybenzalindandion 2187
Oxybenzalindandione 2188
Furalindandion, Cinnamylidenindandion, Tribenzoylenbenzol 2189
Umlagerungen von Benzilmonoxim 2190
Hydrazinbenzoylbenzamidin, Methylphenylbenzoylbenzamidin 2191
Anhydracetonbenzil und seine Homologen 2192
Isocinnamenylmandelsäure 2193
Isophenetylmandelsäure und Desylessigsäure 2194
Anhydracetonbenzilcarboxylsäure 2195
Anhydrobenzillävulinsäuren 2196
Vermeintliche Condensation von Benzil mit Aethylalkohol 2197

Chinone:

Anthracenfarbstoffe 2197
Allgemeine Reaction aromatischer Chinone 2198
Einwirkung des Chlors auf Chinone und Chinonoxime 2199
Bichloride der Toluchinonoxime 2200
Methode der Darstellung von Chinonen vermittelst der Indophenole . 2201
Darstellung von Parachinonen vermittelst der Indophenole 2202
Einwirkung des Harnstoffs auf die Chinone 2203
Ureide von Naphtochinon, Chinon und Anthrachinon 2204
Einwirkung von Mercaptiden auf Chinone 2205
Darstellung von chemisch reinem Benzochinon; Diaminochinon . . . 2206
Diaminohydrochinon, Diaminoresorcin 2207
Oxyd des Dichlordimethoxybenzoldibenzoats; Dichinoyltrioxim und Tetranitrophenol 2208
Triamidophenol, Tetranitrophenol 2209
Dinaphtochinonoxyd 2210
Darstellung von gelben Farbstoffen; Untersuchungen über Nitronaphtochinon 2211
Dichloroxindencarbonsäure 2212
1-Derivate des Anthrachinons und Anthracens 2213
In der Fabrikation des Alizarins angewandte analytische Methoden . 2214
Darstellung von wasserlöslichen, blauen, beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon 2215
Das lösliche Alizarin von Schäffer und das Erban-Specht'sche Verfahren; Darstellung von Nitrochinizarin; Darstellung von Leukoverbindungen von Oxyanthrachinon; Färben von Wolle . 2216
Darstellung eines blauen Beizenfarbstoffs aus Dinitroanthrachrysondisulfosäure; Darstellung blaugrüner Beizenfarbstoffe der Anthracenreihe 2217
Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone; Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe 2218
Stickstoffhaltige Farbstoffe der Anthracenreihe; Darstellung schwarzer substantiver Anthracenfarbstoffe 2219
Nitroverbindungen des Anthragallols 2220
Nitro- und Amidoanthragallol 2221
Phenanthron 2222
Tetraphenylenfurfuran, Phenanthrylamin, Diphenylindol 2223

Campher, Terpene: Seite

Die Terpene 2224
Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung; Darstellung und Eigenschaften des reinen Rhodinols 2225
Charakteristische Derivate des Rhodinols 2226
Rhodinoldiphenylurethan, Säureester des Rhodinols 2227
Rhodinolphtalsäure und deren Ester 2228
Vorkommen und Nachweis des Rhodinols in ätherischen Oelen . . . 2229
Bestandtheile des Rosenöls und verwandter ätherischer Oele 2230
Zur Rhodinolfrage; Darstellung eines neuen Terpenalkohols, Reuniol genannt, aus Réunion-Geraniumöl; Essigsäureanhydrid in der Oelanalyse und Modification der Methode der Mentholbestimmung in Pfefferminzöl 2231
Darstellung des Mentholcarbonats; Structur der Terpene und verwandter Verbindungen; Oxydation des Menthomenthens; Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf l-Brommenthylamin in Gegenwart von Alkali 2232
Menthol und Reduction des Menthons 2233
Einwirkung von Chinolin auf Menthylchlorid 2234
Ueberführung von Menthon in Verbindungen der Citronellalreihe . . 2235
Menthonmono- und -dicarbonsäure 2236, 2237
Künstliche Darstellung von Pulegon aus Citronellal 2238
Isopulegol und Pulegol 2239
d- und l-Configurationen in der Citronellalreihe; Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf monocyklische tertiäre Alkohole der Terpenreihe 2240
Darstellung von Campher und ähnlichen Verbindungen 2241
Verbindungen der β-Campholenreihe 2242
Oxydation von β-Campholensäure 2243
Abbau der α-Campholensäure durch Oxydation 2244
Ueber Campher 2245
Constitution des Isoaminocamphers 2246
Ueber Campher 2247
Dihydrocampholenlacton 2248
Nitrodihydrocampholenlacton 2249
Constitution der Dihydrocampholenverbindungen 2250
Camphenylsäure und deren Derivate; Untersuchungen in der Camphergruppe 2251
Constitution des Camphers und seiner wichtigsten Derivate 2252
Constitution des Camphers und seiner Nitrophenolderivate 2253
Umwandlung von Phenolsulfonderivaten des Camphers in Dinitroorthokresol; Einwirkung der salpetrigen Säuren auf Campheroxim . . 2254
Stereoisomere Di-Derivate des Camphers; Nitrocampher 2255
Oxydirende Wirkung des α-Chlorcamphers; Bromcampher; Halogenderivate des Camphers und deren Reactionen 2256
Darstellung von Camphenol aus Campher; Darstellung eines Oxycamphers 2257
Oxycampher 2258

Seite

Umwandlung von Campheroxim in Methylcampherimin und in Camphenylnitramin 2259
Einwirkung von Salpetersäure auf Campheroxim 2260
Die Aether des Campheroxims 2261
Aether und Salze des Campheroxims 2262
Darstellung eines Gemenges von Dicampher und Dicamphendion aus Bromcampher; Gruppe des β-β-Dicamphers 2263
Reductionsproducte des Bromcamphers 2264
β-β-Dicampher 2265
Isodicampher, Dicamphanhexandion 2266
Dicampheuhexadienperoxyd, Camphanoncamphersäure, Transdicamphandisäure 2267
Einwirkung von Natrium auf Dicampher und über die Gegenwart der Gruppe $-H_2C.CO.CH=$ im Molekül des Camphers . . . 2268
Einwirkung von Natrium auf Campher 2269
Einwirkung von Hydrazin auf Campherchinon 2270
Reactionen des Campherchinons 2271
Zinkstaub als oxydirendes Agens in Gegenwart von Eisessig 2272
Isomerisation des Dihydrocarvons zu Carvenon 2273
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fenchon 2274
Verbindungen der Thujonreihe 2275
Uebergang von Thujon in Isothujon 2276
Abbau von Tanacetketonsäure 2277
Constitution des Tanacetons und seiner α- und β-Derivate 2278
Abbau des Tanacetketons 2279
Zur Geschichte des Terpinhydrats und Sobrerols; Terpentinöl und seine Surrogate 2280
Bestimmung von Harzöl und Terpentinöl; Einwirkung von Schwefelsäure auf l-Pinen 2281
Terpen und Dibrompinen; Jodterpin; Ketopinensäure und Pinophansäure 2282
Ketopinonsäure und Camphosäure; Darstellung eines Terpenalkohols 2283

Aetherische Oele, Harze, Kautschuk:

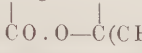
Neue Gewinnungsweise von Riechstoffen aus Blumen 2283
Aetherische Oele 2284
Cardamomenöle, amerikanische Fichtennadelöle 2285
Aetherische Oele 2286
Bestimmung des ätherischen Oeles in destillirten Wässern 2287
Quantitative Bestimmung von Phenolen in ätherischen Oelen; das ätherische Oel der Angosturarinde 2288
Apiin und Apigenin; Basilicumöl 2289
Analyse von Cassiaöl; Cedernholzöl; Fenchelöl; Analyse der Limonenessenz 2290
Untersuchungen über Geraniumöl; spanisches Lavendelöl 2291
Liebstocköl; Nelkenöl; Petitgrainöl; Eigenschaften des Eckart'schen Rhodinols und seine technische Darstellung aus Pelargoniumölen; Prüfung des Rosenöles 2292
Prüfung des Sandelholzöles 2293

Seite

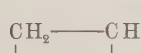
Chemische Zusammensetzung des Oeles der Sassafrasrinde und des Oeles der Sassafrasblätter; Spaltungsproducte der Sedanonsäure; hochsiedende Bestandtheile des Sellerieöls 2294
Constitution der riechenden Bestandtheile des Sellerieöles 2295
Aetherisches Oel des Tannenholzes; Verseifung von Balsamen, Harzen und Gummiharzen auf kaltem Wege; Fortschritte im Studium der Harze; Asa foetida 2296
Guajakharz 2297
Afrikanische Kopale; Verhalten gegen Alkalien und Lösungsmittel in technischer Beziehung; Bisabol-Myrrha; Ueberwallungsharze 2298
Eine neue Reaction und ein neuer Körper aus dem Gambir-Catechu; Werthbestimmung von Rohkautschuk und Kauschukwaaren . . 2299
Bestimmung der Mineralsubstanz in Gummiwaaren 2300

welches, mit Essigsäure behandelt, in das *Ketolactonimid*:

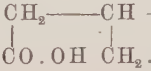
vom Schmelzp. 144 bis 145° übergeht. Wird das Lactonamid auf 150° im Ammoniakstrome erhitzt, so bildet sich das *Diimid*:



welches auch aus Acetglutarsäureester und Ammoniak direct erhalten wurde. Es schmilzt erst oberhalb 275°. Wird es mit Natronlauge oder Salzsäure gekocht, so spaltet sich der Stickstoff vollständig als Ammoniak ab. Essigsäureanhydrid bei 160° liefert ein Monoacetylderivat. Noch wurden entsprechende Derivate aus dem Ketodilacton mit Phenylhydrazin, Anilin, Toluidin und den Naphtylaminen dargestellt. Gegen Reductionsmittel verhält sich das Ketodilacton wie analoge Ketoverbindungen. Durch Natriumamalgam geht dasselbe in das Lacton einer *Hydroxydicarbonsäure* über:

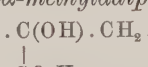


während es beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in *β-Aethylglutarsäure*:



verwandelt wird. *Ht.*

Fr. Fichter und Werner Langguth. Ueber die α-Oxy-α-methyladipinsäure und die δ-ε-Hexensäure[1]). — Aus der γ-Acetobuttersäure wurde durch Vermittelung des Cyanwasserstoffadditionsproductes die *α-Oxy-α-methyladipinsäure*:



dargestellt. Sie krystallisirt aus Aether-Petroläther in Nadeln, die bei 92° schmelzen. Durch längeres Erhitzen auf 100° geht sie in die entsprechende Lactonsäure über, welche aufserordentlich hygroskopisch und unbeständig ist. Bei der Destillation entsteht ein Gemisch aus zwei flüchtigen und einer nicht flüchtigen Säure. Die zwei erstgenannten sind die früher bekannte γ-δ-Hexensäure[2]) und die neue *δ-ε-Hexensäure*, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, welche durch ihre Baryumsalze getrennt werden

[1]) Ber. **30**, 2050—2053. — [2]) Ber. **29**, 2367.

können. Die δ-ε-Hexensäure siedet bei 202 bis 204° und erstarrt nicht im Kältegemisch. Sie giebt mit Bromwasserstoff ein Hydrobromid, das beim Kochen mit Wasser δ-Caprolacton liefert. Die nicht flüchtige Säure ist eine zweibasische ungesättigte Säure, $C_7H_{10}O_4$, vom Schmelzp. 153°. *Ht.*

Fr. Fichter u. Eugen Gully. Ueber die δ-ε-Heptensäure[1]). — Die Darstellung erfolgt nach der früher[2]) zur Synthese von γ-δ-ungesättigten Säuren angegebenen Methode. Das Ausgangsmaterial, der *Acetyladipinsäureester*, wird durch Einwirkung von γ-Chlorbuttersäureester auf Natrium- oder besser Kaliumacetessigester gewonnen. Er siedet unter 12 mm Druck bei 160° und geht bei der Reduction mit Natriumamalgam in *ε-Oxy-α-äthyladipinsäure* über:

$$CH_3.CO.\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5 + H_2 + 2H_2O$$
$$= CH_3.CH(OH).\underset{\displaystyle CO_2H}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H + 2C_2H_5OH.$$

Diese syrupöse Säure zerfällt bei der Destillation in Kohlendioxyd und Wasser, sowie zwei Säuren, welche durch Destillation mit Wasserdampf getrennt werden können. Die flüchtige Säure ist δ-ε-*Heptensäure*, $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, die nicht flüchtige Säure *Aethylidenadipinsäure*:

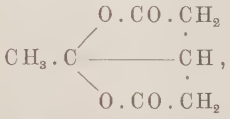
$$CH_3.CH:\underset{\displaystyle CO_2H}{\underset{|}{C}}.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H.$$

Die Heptensäure ist flüssig und siedet bei 222 bis 224°. Sie giebt ein öliges Hydrobromid, welches, mit Wasser gekocht, in δ-*Oxyheptansäure* sich umwandelt, die als Baryum- und Silbersalz analysirt wurde. Beim Aufkochen mit Salzsäure verwandelt sich diese Oxysäure zum Theil in ein neutrales Lacton (δ-Heptolacton), das seinerseits wieder leicht in die Oxysäure übergeht. Das Verhalten ist für eine δ-ε-ungesättigte Säure charakteristisch. Die Aethylidenadipinsäure krystallisirt aus der Wasserlösung und schmilzt bei 130°. *Ht.*

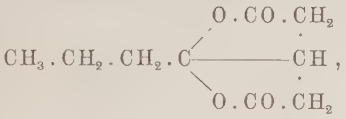
Rudolph Fittig. Einwirkung von Säureanhydriden auf Säuren und deren Salze. Bildung von Ketodilactonen, Ketonsäuren und Ketonen[3]). — Um zweibasische Lactonsäuren zu erhalten, wurde tricarballylsaures Natrium mit Aldehyden bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhitzt. Die Reaction verlief aber in ganz anderer

[1]) Ber. 30, 2047—2050. — [2]) JB. f. 1896, S. 684. — [3]) Ber. 30, 2145—2150.

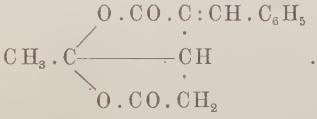
und unerwarteter Weise. Bei Anwendung von Benzaldehyd konnte der Reactionsmasse mit Chloroform eine neutrale Verbindung, $C_{14}H_{12}O_4$ (Schmelzp. 160°), entzogen werden. Mit Valeraldehyd wurde ein neutraler Körper, $C_7H_8O_4$ (Schmelzp. 98°), erhalten und ganz dieselbe Verbindung wurde bei Anwendung von Oenanthol gewonnen. Bei der Bildung derselben war also der Aldehyd nicht betheiligt und in der That wird sie auch direct aus Tricarballylsäure resp. deren Natriumsalz mit Essigsäureanhydrid erhalten, während bei Anwendung von Buttersäureanhydrid die homologe Verbindung $C_9H_{12}O_4$ (Schmelzp. 55°) entsteht. Der Körper $C_7H_8O_4$ ist identisch mit dem von Emery[1]) erhaltenen Ketodilacton:



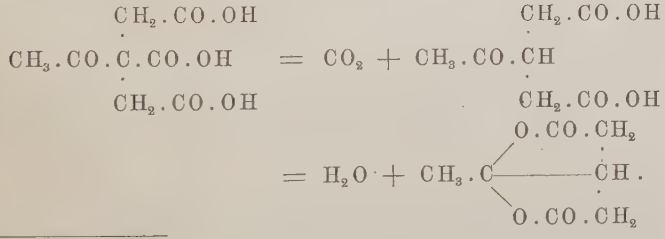
und die mit Buttersäureanhydrid gewonnene Verbindung somit ein homologes Ketodilacton:



während der bei Gegenwart von Benzaldehyd gebildete Körper ein Condensationsproduct des erstgenannten Ketodilactons mit Benzaldehyd ist:



Die Bildung des Ketodilactons mufs so gedeutet werden, dafs zuerst eine acetylsubstituirte Tricarballylsäure gebildet wird, die dann Kohlensäure verliert, wonach die Ketonsäure unter Wasserabgabe in das Ketodilacton übergeht:



[1]) Dieser JB., S. 1280.

Es könnte auch eine andere Erklärungsweise in Betracht kommen, welcher der von Volhard[1]) angenommene Bildungsvorgang des Ketodilactons aus Bernsteinsäure entspricht. Diese wurde aber hinfällig, als gefunden wurde, dafs Tricarballylsäure auch mit Benzoësäureanhydrid ein Ketodilacton giebt. Die Reaction ist nicht auf die Tricarballylsäure beschränkt, sondern scheint eine ganz allgemeine zu sein. Durch längeres Kochen von Bernsteinsäure mit Essigsäureanhydrid bildet sich Lävulinsäure und auch hier mufs die primäre Bildung einer Acetylbernsteinsäure angenommen werden:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CH.CO_2H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\cdot \\ \quad\quad CH_2.CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3.CO.CH_2 + CO_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\cdot \\ \quad\quad CH_2.CO_2H \end{matrix}$$

Trockenes Natriumsuccinat dagegen wird von Essigsäureanhydrid bei 130° fast ganz verkohlt. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen glaubt Fittig, dafs auch die Bildung der Hydrochelidonsäure resp. ihres Ketodilactons beim Erhitzen von Bernsteinsäure[2]), sowie die Bildung der Ketone bei Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf Fettsäuren[3]) oder bei Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Fettsäuren[4]) analoge Reactionen sind, d. h. dafs auch hier zuerst eine Acidylsubstitution in der Säure stattfindet. *Ht.*

Charles H. G. Sprankling. Ketolactonic Acid and its Homologues[5]). — Beim Erhitzen von β-Aethylacetobernsteinsäureester bildet sich, wie Young[6]) fand, unter Alkoholabspaltung ein Ketolactonsäureester der Formel:

$$CO_2C_2H_5.C\begin{matrix}=C(CH_3).O\\ \diagdown\quad\quad\diagup\\ \quad CH(C_2H_5)\end{matrix}CO,$$

neben α-Aethyl-β-acetopropionsäure und etwas Aethylbernsteinsäure. Verfasser hat diese Versuche wiederholt und die Reaction an homologen Ketonsäureestern geprüft. Die genannte Ketolactonsäure schmilzt bei 180°, giebt mit Baryumcarbonat ein *Baryumsalz*, $Ba(C_8H_9O_4)_2 + 5H_2O$, und mit Barytwasser in der Kälte das Salz $BaC_8H_{10}O_5$, welches sehr unbeständig ist. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht das Baryumsalz $Ba(C_7H_{11}O_3)_2$. Die α-Aethyl-β-acetopropionsäure geht bei der Abscheidung aus ihrem Baryumsalz in das ungesättigte *Lacton*, $C_7H_{10}O_2$, vom Siedep. 217 bis 221° über. Es ist in Wasser bei 0° und bei 100° leichter lös-

[1]) Ann. Chem. **253**, 206; **267**, 48. — [2]) Volhard, daselbst. — [3]) Perkin, Chem. Soc. J. **49**, 317. — [4]) Kipping, JB. f. 1893, S. 834. — [5]) Chem. Soc. J. **71**, 1159—1168. — [6]) JB. f. 1883, S. 981.

lich als bei zwischenliegenden Temperaturen. Der *β-Methylacetbernsteinsäureester*:

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5 . CH . CO . CH_3 \\ | \\ CO_2C_2H_5 . CH . CH_3 \end{matrix},$$

bei der Einwirkung von Jodkalium und Alkohol auf α-Brompropionsäureester und Erwärmung mit Natriumacetessigester gewonnen, zersetzt sich analog unter Bildung von *Methylketolactonsäure*:

$$CO_2H . C\begin{matrix} \diagup C(CH_3) . O \diagdown \\ \diagdown CH(CH_3) \diagup \end{matrix} CO,$$

welche bei 176° schmilzt und Baryumsalze, die den oben angeführten entsprechen, giebt. Zugleich entsteht *α-Methyl-β-acetopropionsäure*, $CH_3 . CO . CH_2 . CH(CH_3) . CO_2H$, die aber nicht beständig ist, sondern sofort in das *Lacton*:

$$CH\begin{matrix} \diagup CH(CH_3) \diagdown \\ \diagdown C(CH_3)O \diagup \end{matrix} CO,$$

vom Siedep. 210 bis 214° übergeht. Aus α-Bromisovaleriansäureester und Natriumacetessigester wurde *Isopropylacetobernsteinsäureester*:

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5 . CH . CO . CH_3 \\ | \\ CO_2C_2H_5 . CH . CH(CH_3)_2 \end{matrix},$$

dargestellt. Er geht beim Erhitzen und Verseifen hauptsächlich in Isopropylbernsteinsäure über. Isopropylketolactonsäure entstand in nur ganz geringer Menge. — Aus Acetobernsteinsäureester wurde beim Erhitzen die Ketolactonsäure wohl gebildet, aber nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen. Ihr Baryumsalz hat die Formel $Ba(C_6H_5O_4)_2$. Aufserdem wurde das Baryumsalz einer zweibasischen Säure, $BaC_6H_6O_5$, und das Baryumsalz, $Ba(C_5H_7O_3)_2$, der *β-Acetylpropionsäure* erhalten. Die Bildung der Ketolactonsäureester aus dem Acetobernsteinsäureester erfolgt nach dem Schema:

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5 . CH . CO . CH_3 \\ | \\ CO_2C_2H_5 . CH . R \end{matrix} = CO_2C_2H_5 . C\begin{matrix} \diagup C(CH_3)O \diagdown \\ \diagdown CH(R) \diagup \end{matrix} CO + C_2H_5OH.$$

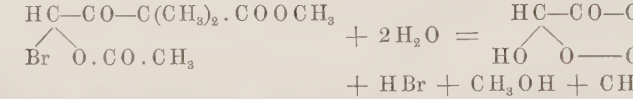
Die drei Baryumsalze leiten sich von den Säuren ab:

$$CO_2H . C\begin{matrix} \diagup C(CH_3) . O \diagdown \\ \diagdown CH(R) \diagup \end{matrix} CO \qquad \begin{matrix} CO_2H . CH . CO . CH_3 \\ | \\ CO_2H . CHR \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2 . CO . CH_3 \\ | \\ CO_2H . CHR \end{matrix}$$

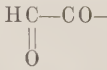
Als allgemeines Resultat der Untersuchung ergiebt sich, dafs die Einwirkung von Natriumacetessigester auf die Bromfettsäureester

um so langsamer erfolgt, je höher das Molekulargewicht des Esters ist und dafs die Acetobernsteinsäureester um so langsamer in Ketolactonsäureester verwandelt werden, je höher ihr Molekulargewicht ist. Auch die Ausbeute an diesen nimmt mit dem Molekulargewicht ab. *Ht.*

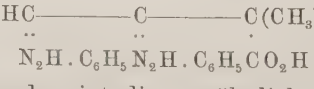
M. Conrad. Ueber verschiedene Derivate des Monobromdimethylacetessigesters[1]). — Bromdimethylacetessigester reagirt leicht mit Natriummethylat und mit Kaliumacetat unter Bildung von *Methoxyacetyldimethylessigester*, $CH_3.O.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3$, resp. *Acetoxyacetyldimethylacetessigester*, $CH_3.CO.O.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3$. Der erstgenannte siedet bei 240 bis 242° und krystallisirt in der Kälte, der letztgenannte siedet bei 244 bis 246°. Durch Brom werden diese Ester in Substitutionsproducte übergeführt, die mit Wasser eine Verbindung, $C_6H_8O_4$, geben, welche sich als das *Lacton der Dioxyacetyldimethylessigsäure* erwiesen hat:



Das Lacton, dessen Bildung der der Tetrinsäure aus Brommethylacetessigester entspricht, schmilzt bei 168 bis 169° und ist in verschiedener Richtung ein interessanter Körper. Er läfst sich zunächst in die isomere Ketoaldehydsäure, *Dimethylbutanolalsäure*:



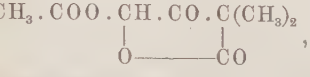
überführen. Zu dieser Umwandlung löst man das Lacton mehrmals in siedendem Alkohol und setzt nach dem Erkalten Wasser hinzu, oder man löst das Lacton in Sodalösung und säuert mit Salzsäure an. Die Säure schmilzt bei 138° und zerfällt in Wasserlösung bei 60° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Ihre Salze sind wenig beständig. Mit Phenylhydrazin giebt sie ein *Bisphenylhydrazon*:



(Schmelzp. 190°), und zeigt die gewöhnlichen Aldehydreactionen. Wie die α-Ketoaldehyde lagert sie sich bei Einwirkung von Natriumhydrat in der Kälte um. Es bildet sich hier die bis jetzt unbekannte *Dimethyläpfelsäure*, $CHO.CO.C(CH_3)_2.CO_2H + H_2O = CO_2H.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. Durch Umkrystallisiren aus

[1]) Ber. **30**, 856—863.

Wasser, Aether oder Essigäther erhält man sie in Form prismatischer Krystalle, die bei 129° schmelzen. Aus dem oben erwähnten Lacton bilden sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zwei, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether trennbare, isomere *Acetate*:



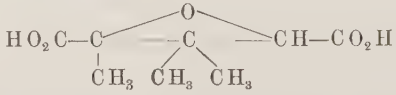
welche bei 114 resp. 154° schmelzen. Die Art der Isomerie ist noch nicht klargestellt. Die aus dem Lacton beim Schmelzen oder Kochen mit Wasser unter Kohlensäureabspaltung entstehende Verbindung ist *Isobutyrylformaldehyd*, $(CH_3)_2.CH.CO.CHO$, das bei 95° schmilzt und ein *Osazon*, sowie ein *Dioxim* (Schmelzp. 110°) liefert und, mit Natronlauge versetzt, sich nach der Gleichung: $(CH_3)_2.CH.CO.CHO + NaOH = (CH_3)_2.CH.CH(OH).CO_2Na$ in α-Oxyvaleriansäure umlagert. *Ht.*

L. Balbiano. Kurze Bemerkungen über die Mittheilung der Herren Fr. Mahla und Ferd. Tiemann: Zum Abbau der Camphersäure[1]). — Während Tiemann und Mahla für das primäre Oxydationsproduct der Camphersäure, die Säure $C_8H_{12}O_6$, die Formel einer *Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure*, HOOC.$CH(CH_3).C(CH_3)_2.CO.COOH$, für zweifellos halten, kann Verfasser diese Ansicht, die sich auf die Auffassung eines Reductionsproductes, $C_8H_{14}O_4$, als Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäure, die neben einer Lactonsäure entsteht, stützt, nicht theilen. Besonders veranlafst den Verfasser die Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin auf die Säure $C_8H_{12}O_5$, keine Ketongruppe darin anzunehmen. Beim Erhitzen mit diesem Reagens in essigsaurer Lösung wurden neben unkrystallisirbaren Producten sehr geringe Mengen von Krystallen vom Schmelzp. 159° erhalten. In der Kälte tritt Addition zu einem Producte $C_{14}H_{19}N_2O_5$ ein, welches zweibasisch ist und bei 146 bis 147° schmilzt. Beim Erwärmen in neutraler Lösung tritt zum Theil Spaltung in die Componenten ein, zum Theil unter Ausscheidung von H_2O die Bildung einer neuen zweibasischen Säure, $C_{14}H_{17}N_2BrO_4$, die bei 153 bis 154° schmilzt und besser durch Kochen des Additionsproductes mit absolutem Alkohol erhalten wird. Die Säure bildet mit 1 Mol. H_2O krystallisirendes Calciumsalz und kann weder durch Barytwasser, noch durch Salzsäure bei 160 bis 170° gespalten werden. Daher kommt der Substanz kein Hydrazoncharakter zu. Wahrscheinlich sind die harzigen Producte der Reaction von Bromphenylhydrazin auf die

[1]) Gazz. chim. ital. 26, I, 52—61.

Säure $C_8H_{12}O_5$ in der Wärme Anhydride der Säure $C_{14}H_{17}N_2BrO_4$, da Barytwasser damit Salze dieser Säure liefert. Das fünfte Sauerstoffatom der Säure $C_8H_{12}O_5$ dürfte demnach alkyloxydartig gebunden sein: $HO_2C...\overset{\frown}{C}–O–\overset{\frown}{C}...CO_2H$, die Addition würde dann die Verbindung: $HO_2C...\overset{\frown}{C}.N_2HC_6H_4Br\,OH\overset{\frown}{C}...CO_2H$ ergeben, während dann weiter unter erneutem Ringschlufs Wasserabspaltung stattfindet: $HO_2C...\overset{\frown}{C}–HN_2(C_6H_4Br)–\overset{\frown}{C}–CO_2H$. *Mr.*

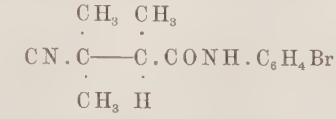
L. Balbiano. Oxydationsproducte der Camphersäure[1]). — Während Mahla und Tiemann[2]), sowie Wagner[3]) die durch Oxydation der Camphersäure mittelst Permanganat in alkalischer Lösung von Balbiano[4]) dargestellte Säure $C_8H_{12}O_5$ für eine α-Ketonsäure erklären, glaubt Verfasser aus dem Verhalten derselben den Schlufs ziehen zu müssen, dafs das fünfte Sauerstoffatom wie bei den Alkylenoxyden mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden sei und nimmt für die Säure folgende Formel an:



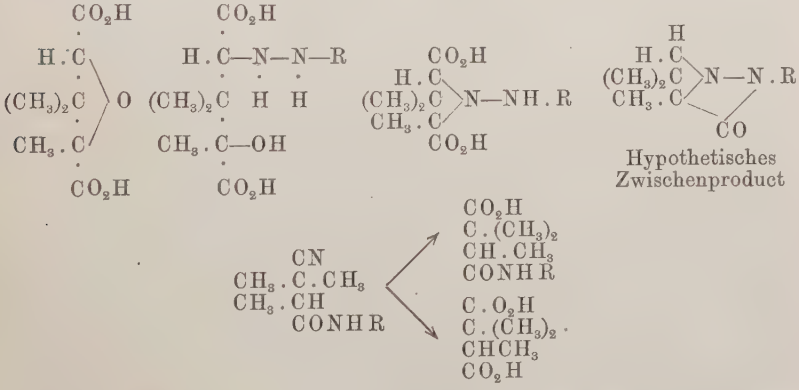
Verfasser hat die Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin wiederholt und dabei gefunden, dafs zuerst ein einfaches Additionsproduct entsteht, welches nachher unter Wasserabspaltung ein Anhydrid giebt. Dieses bildet aber bei der Hydrolyse nicht wieder p-Bromphenylhydrazin zurück, weder durch Einwirkung von Chlorwasserstoff, noch durch Brenztraubensäure in ätherisch-wässeriger Lösung nach der Methode von Fischer und Ach[5]). Andererseits gab die Brenztraubensäure selbst eine bei 182° schmelzende Hydrazonsäure, welche, mit Salzsäure erhitzt, unter Rückbildung von p-Bromphenylhydrazin zersetzt wird. Wird die durch Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin auf die Säure $C_8H_{12}O_5$ erhaltene Verbindung $C_{14}H_{17}N_2BrO_4$ im Vacuum erhitzt, so zersetzt sie sich bei 150 bis 160° unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser. Bei 220 bis 225° geht unter 17 mm Druck ein zu einer krystallinisch butterartigen Masse erstarrendes Oel über. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man daraus abgeplattete, weifse Prismen, welche nach der Formel $C_{13}H_{15}N_2BrO$ zusammengesetzt und aus 1 Mol. der Verbindung durch Abspaltung

[1]) Accad. dei Lincei Rend. **6**, I, 101. — [2]) Ber. **28**, 2157. — [3]) JB. f. 1896, S. 627. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. **6**, I, 278; **6**, II, 240. — [5]) JB. f. 1889, S. 1300.

von 1 Mol. Kohlendioxyd und 1 Mol. Wasser entstanden sind. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 231 bis 235 — berechnet 295. Verfasser hält den Körper für das p-Bromanilid der Methyl-2-dimethyl-3-cyan-3-propansäure von der Formel:

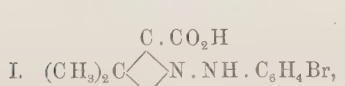


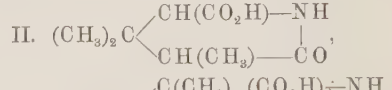
da er sich beim Erhitzen mit Salzsäure glatt in Trimethylbernsteinsäure, Ammoniumchlorid und p-Bromanilinchlorhydrat spaltet. Die Trimethylbernsteinsäure wurde durch Schmelzpunkt (141 bis 142°), Analyse und Darstellung des Calciumsalzes erkannt. Ferner hat Verfasser aus der Verbindung $C_{13}H_{15}N_2BrO$ durch Erhitzen mit berechneter Menge Natriumhydrat das Natriumsalz einer einbasischen Säure erhalten unter Entwickelung von Ammoniak. Durch Salzsäure wurde daraus die Säure abgeschieden, welche aus einem Gemische von Essigäther und Petroläther in kleinen, nadelförmigen, bei 125 bis 126° schmelzenden Prismen krystallisirt und nach der Formel $C_{13}H_{16}BrNO_3$ zusammengesetzt ist. Die Ansicht des Verfassers über die Constitution der Säure $C_8H_{12}O_5$ wird weiter unterstützt dadurch, dafs diese selbst wie ihr Aethylester durch Natriumamalgam gar nicht verändert wird, auch der Aethylester weder mit p-Bromphenylhydrazin noch mit Hydroxylamin eine Verbindung eingeht. Demnach würden sich für die verschiedenen Producte folgende Formeln ergeben:



Aus den angeführten Versuchen schliefst Verfasser, dafs die von Bredt vorgeschlagene Formel für Camphersäure allen anderen Formeln vorzuziehen sei. *Kl.*

L. Balbiano. Oxydationsproducte der Camphersäure [1]). — Verfasser hat durch Oxydation der Camphersäure mit Permanganat eine Säure $C_8H_{12}O_5$ [2]), und aus dieser durch Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin eine Verbindung $C_8H_{12}O_4N_2H.C_6H_4Br$ [3]) erhalten. Letztere spaltet bei der Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung Bromwasserstoff, Anilin und Wasser ab und giebt eine einbasische Säure $C_8H_{13}NO_3$, welche aus Essigäther in kleinen, bei 189 bis 190° schmelzenden Prismen krystallisirt. In kaltem Wasser ist sie wenig, leichter in heifsem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Durch längeres Kochen mit überschüssiger Aetznatronlösung wird sie nicht verändert. Nach der Formel der Bromphenylhydrazinverbindung (I.) glaubt Verfasser eine der beiden Formeln (II.) oder (III.) ableiten zu dürfen:



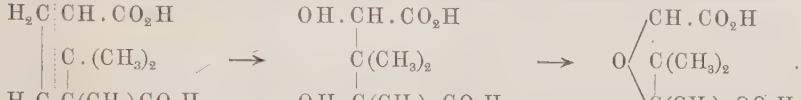


Kl.

L. Balbiano. Ueber die Constitution der Camphersäure [4]). — Verfasser berichtet über weitere Versuche, welche mit der durch Oxydation der Camphersäure erhaltenen Säure $C_8H_{12}O_5$ [5]) angestellt wurden. Mit Essigsäureanhydrid auf 100° erhitzt, wurde ein amorphes, in Chloroform leicht, in Petroläther schwer lösliches Anhydrid erhalten, welches durch Einwirkung von Wasser und Alkali in die Säure zurückverwandelt wird und mit β-Naphtylamin eine in Blättchen krystallisirende, bei 178° schmelzende Naphtilsäure, $C_6H_{10}O(COOH)CO.NHC_{10}H_7$, liefert. Die Säure $C_8H_{12}O_5$ bleibt beim Erhitzen mit wässeriger Salzsäure auf 130 bis 140° unverändert, während Bromwasserstoffsäure bei derselben Temperatur die Säure in Trimethylbernsteinsäure und Kohlenoxyd spaltet. Blausäure wird von der Säure nicht addirt, Phosphorhalogenverbindungen geben kein Halogenderivat. Phosphorpentachlorid läfst die Säure gröfstentheils unverändert und bildet nur wenig Trimethylbernsteinsäure, während letztere Säure in dem Reactionsproduct des Phosphorpentabromids vorherrscht. Verfasser schliefst aus dem ganzen Verhalten der Säure $C_8H_{12}O_5$, dafs dieselbe eine Dicarbonsäure sei und dafs das fünfte Sauerstoffatom weder als Ketoncarbonyl-, noch als Lacton-, noch als Hydroxyl-

[1]) Accad. dei Lincei Rend. **6**, I, 236—237. — [2]) Daselbst **1**, 278; **2**, 240. — [3]) Vorstehendes Referat. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. **6**, II, 3—12; Ber. **30**, 1901—1909. — [5]) Vorstehende Referate.

Sauerstoff vorhanden sein kann, sondern nur die Form der Alkylenoxydbindung zulässig ist. Unter Zugrundelegung der Bredtschen Camphersäureformel und den von Ossian Aschan aus der Untersuchung der isomeren Camphersäure gezogenen Schlüssen läfst sich die Bildung der Säure ungezwungen erklären, wenn man annimmt, dafs dieselbe durch Wasserabspaltung aus einer Verbindung $C_8H_{14}O_6$ entsteht, welche sich auf folgende Weise bildet:



Kl.

Lassar-Cohn. Notiz über die Bildung des Cholalsäureesters [1]). — Der Verfasser hatte früher eine Esterification der rohen Cholalsäure beim Kochen mit Alkohol beobachtet. Der Grund lag darin, dafs der rohen Säure Salzsäure anhaftete. Die mit etwas Ammoniak verriebene Säure wurde beim Kochen mit Alkohol nicht esterificirt [2]). *Wr.*

M. Körner. Ueber Acidum agaricinicum [3]). — Unter diesem Namen kommt ein gelb gefärbtes Pulver in den Handel, das in der Hauptsache aus Agaricinsäure besteht, jedoch immer von einer gewissen Menge Harz begleitet ist. Reine Agaricinsäure krystallisirt aus absolutem Alkohol in grofsen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 141,5 bis 142°. In siedendem Wasser löst sich die Säure, nachdem sie vorher stark aufquillt, zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten im auffallenden Lichte deutlich blaue Fluorescenz zeigt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Säure unter Abscheidung von öligen, allmählich erstarrenden Tropfen zersetzt. *Tr.*

Säuren mit 6 und mehr Sauerstoffatomen.

Edv. Hjelt. Ueber die Geschwindigkeit der Lactonbildung bei einigen Säuren der Zuckergruppe [4]). — Die Geschwindigkeit, mit der verschiedene Oxysäuren der Zuckergruppe in Lactone übergehen, wurde in $^1/_{25}$ normaler Lösung bei 52° bestimmt. Die Berechnung erfolgte nach der Formel:

$$Ac = \frac{x}{A - x} \cdot \frac{1}{t}.$$

---

[1]) Ber. **25**, 807. — [2]) Vgl. Vahlen, Zeitschr. physiol. Chem. **21**, 259. — [3]) Pharm. Zeitg. **41**, 637—638. — [4]) Ber. **29**, 1861.

Die Uebereinstimmung der so berechneten Constanten war in den meisten Fällen recht mangelhaft. Bei *l-Mannonsäure* sinkt die Constante von 0,005 (nach 15 Minuten) continuirlich bis 0,0013 (nach 480 Minuten), bei *l-Gulonsäure* von 0,0019 (30 Minuten) auf 0,0011 (750 Minuten), bei *l-Arabonsäure* von 0,0016 (60 Minuten) auf 0,0007 (420 Minuten). — *Glucoheptonsäure* gab gut übereinstimmende Werthe (0,0015 im Mittel). Bei der *Gluconsäure* geht die Lactonbildung äufserst langsam vor sich. — *Zuckersäure* und *Schleimsäure* ergaben ähnliche Werthe. Während aber bei ersterer die „Constanten“ in einer Reihe von 0,0024 auf 0,0008, in einer anderen von 0,0017 auf 0,0011 sanken, steigen die *Ac*-Werthe bei der Schleimsäure continuirlich an (von 0,0031 auf 0,0118). *H. G.*

K. Weber und B. Tollens. Ueber Formaldehydderivate einiger mehrwerthiger Alkohole und Säuren der Zuckergruppe [1]). — Zur Nachweisung des Methylaldehyds auch in seinen Verbindungen ist die Phloroglucinreaction [2]) sehr brauchbar. Wird ein Methylenderivat mit verdünnter Salzsäure und etwas Phloroglucin allmählich bis zum Sieden erwärmt, so löst sich zunächst alles auf; dann tritt Trübung und Abscheidung von gelbrothen Flocken ein. Nur bei den Methylenderivaten der Zuckersäure und Weinsäure versagte die Reaction. *Dimethylendulcit*, $C_6H_{10}(CH_2)_2O_6$, wird erhalten, wenn man Dulcit in seinem doppelten Gewicht 40proc. Methylaldehydlösung auflöst und Chlorwasserstoff unter Abkühlung einleitet. Die krystallinische Verbindung schmilzt bei 244 bis 245°, löst sich bei 4° in 42 Thln. und bei 100° in 11,1 Thln. Wasser; die Lösung ist optisch unwirksam. Das *Dibenzoat*, $C_6H_8(CH_2)_2O_4(C_7H_5O_2)_2$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 228 bis 231°. Das *Diacetat*, $C_6H_8(CH_2)_2O_4(C_2H_3O_2)_2$, bildet ebenfalls feine Nadeln und schmilzt bei 258 bis 260°. — *Dimethylenrhamnit*, $C_6H_{10}O_5(CH_2)_2$, in schlechter Ausbeute erhalten, krystallisirt in Nadeln, welche bei 138 bis 139° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Er löst sich in 19,2 Thln. Wasser von 11° und in 5 Thln. siedendem Wasser. Die Lösung dreht rechts; $[\alpha]_D = +9°$. Das *Benzoat*, $C_6H_9O_4(CH_2)_2(C_7H_5O_2)$, krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 136 bis 137°. — *Methylenrhamnonsäurelacton*, $C_6H_8O_5:CH_2$, krystallisirt aus Wasser in sechsseitigen Tafeln, schmilzt bei 178 bis 180° und

[1]) Ber. **30**, 2510—2514, ausführlich: Ann. Chem. **299**, 316—340; vgl. auch JB. f. 1896, S. 822; Ann. Chem. **289**, 20; **292**, 31, 40. — [2]) Councler, JB. f. 1896, S. 1186.

dreht die Polarisationsebene nach links; $[\alpha]_D = -85{,}4^0$. Beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge färbt es sich gelb; aus Fehling'scher Lösung scheidet es Kupferoxydul ab. *Methylenrhamnonsaures Natrium*, $C_7H_{11}O_6.Na$, wurde krystallisirt erhalten. — *Rhamnohexonsäurelacton* reagirt nicht mit Methylaldehyd. — Aus *α-Glucoheptonsäurelacton*[1]) wurde durch Erwärmen mit dem gleichen Gewicht Formaldehydlösung und concentrirter Salzsäure *Dimethylen-α-glucoheptonsäurelacton*, $C_7H_8O_7(CH_2)_2$, von zweierlei Beschaffenheit gewonnen. Der eine Theil *A* bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 280°; er löst sich in 600 Thln. Wasser von 15° und zeigt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -69{,}52^0$. Der andere Theil *B* schmilzt bei 230°, löst sich etwas leichter und dreht $[\alpha]_D = -101{,}01^0$. Aus dem Lacton *A* konnten einige Salze erhalten werden. Das *Kaliumsalz*, $C_9H_{13}O_8K$, krystallisirt in schönen Tafeln, das *Natriumsalz*, $C_9H_{13}O_8Na$, und das *Baryumsalz*, $(C_9H_{13}O_8)_2$ Ba + $3^1/_2 H_2O$, in feinen Nadeln. Das *β*-Glucoheptonsäurelacton gab mit Methylaldehyd und Salzsäure nur einen Syrup. — Isosaccharin gab kein Methylenderivat; dagegen wurde aus Saccharin mit Methylaldehyd und Salzsäure ein *Methylensaccharin* nach der Gleichung $2\,C_6H_{10}O_5 + 3\,CH_2O = C_{12}H_{14}O_{10}(CH_2)_3 + 3\,H_2O$ gewonnen. Aus Aceton, worin es sich leicht löst, krystallisirt es in Täfelchen vom Schmelzp. 139 bis 140°; in Alkohol löst es sich ziemlich schwer; bei 20° braucht es 1019,6 Thle., bei 100° 90 Thle. Wasser zur Lösung. In Acetonlösung beträgt die Drehung $[\alpha]_D = -22{,}8^0$. — *Methylenweinsäure*, $C_4H_4(CH_2)_2O_6$, konnte nur beim Erhitzen von Weinsäure mit Methylaldehyd und Salzsäure im geschlossenen Rohre in kleiner Menge erhalten werden. Sie löst sich in Aether und krystallisirt aus dieser Lösung. — Aus vorstehenden und früheren Versuchsresultaten schliefsen die Verfasser, dafs das Carboxyl den Eintritt von Methylen erschwert, und dafs diejenige Configuration, welche in den Schleimsäure liefernden Stoffen sich findet, dem Eintritt von Methylen hinderlich ist. *O. H.*

J. E. de Vrij. Ueber das in den Chinarinden enthaltene Kalksalz und die einfache Darstellung von Chinasäure[2]). — Durch Extraction der gepulverten Chinarinde mit kaltem Wasser, Eindampfen der Flüssigkeit im Vacuum und Ausfällen mit Alkohol wird ein mit Chinaroth verunreinigtes Kalksalz abgeschieden, welches aus *Chinasäure*, *Chinagerbsäure* und Kalk bestehen dürfte. Durch Zerlegen des Kalksalzes kann reine *Chinasäure* gewonnen werden. *Ld.*

---

[1]) JB. f. 1892, S. 2450. — [2]) Chem. Centr. 67, I, 937—938.

Schmitz u. Toenges. Verfahren zur Verarbeitung weinsäurehaltiger Rohproducte. D. R.-P. Nr. 90413[1]). — Die Weinsäure wird den zerkleinerten Rohmaterialien durch Kochen mit Wasser und Behandeln mit Alkalicarbonat entzogen und die Lauge mittelst einer Lösung von unterchlorigsauren Alkalien entfärbt. Auf Zusatz von Chlorcalcium in geringem Ueberschufs fällt sämmtliche Weinsäure als reines Kalksalz aus. *Ht.*

L. Briand. Neues Verfahren zur Bestimmung der Weinsäure[2]). — Diese Modification des Verfahrens von Magnier de la Source[3]) wird folgendermafsen ausgeführt: 50 ccm klarer Wein werden mit überschüssigem Kaliumsulfat verrührt; nach zwei Tagen wird filtrirt und der Rückstand mit einer mit Kaliumsulfat und Weinstein gesättigten Mischung von Wasser und 15grädigem Alkohol gewaschen. Im Uebrigen bleibt das Verfahren Magnier's de la Source unverändert. Zum Resultat sind 0,35 g Weinstein (entsprechend der Löslichkeit in gewöhnlichen Weinen) zu addiren. *Bl.*

H. T. Jarrett. Darstellung von Kaliumditartrat. Amer. Pat. Nr. 572345 vom 1. Dec. 1896[4]). — Roher Weinstein wird zunächst in Natronlauge gelöst, um den Farbstoff zu zersetzen oder ihn unlöslich zu machen; hierauf setzt man Natriumcarbonat zur Fällung des Kalks und eine Kaliumverbindung zu. Man behandelt nun die Lösung mit einem Entfärbungsmittel und fällt endlich das *Kaliumditartrat* durch Zufügen einer Säure. *Sd.*

J. Docters van Leeuwen. Ueber die Spaltung von Seignettesalz und der entsprechenden Ammoniumverbindung[5]). — Beim Eindampfen einer Lösung von Seignettesalz auf dem Wasserbade scheiden sich Krystalle ab, die nicht den Habitus des Seignettesalzes besitzen, und als Natriumtartrat, $C_4H_4O_6Na_2 . 2H_2O$, charakterisirt werden konnten. van Leeuwen schlofs hieraus, dafs bei höheren Temperaturen das Seignettesalz nicht mehr existenzfähig ist und in seine Bestandtheile zerfällt, die dann getrennt auskrystallisiren. Das Natriumtartrat, als das schwerer lösliche, fällt dabei zuerst aus. Der Umwandlungspunkt konnte nach der Dilatometermethode zwischen 54,5 und 55,5° fixirt werden, liegt also etwa bei 55°. Auch im festen Zustande erleiden übrigens die Seignettesalzkrystalle bei dieser Temperatur eine deutliche Zer-

---

[1]) Patentbl. **18**, 103. — [2]) Ann. de Chim. appl. 1897, S. 321; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 919. — [3]) Compt. rend. **121**, 774. — [4]) Chemikerzeit. **20**, 1025. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. **23**, 33—55.

setzung, die sich durch die eintretende Trübung und die Abscheidung von nadelförmigem Natriumtartrat bemerkbar macht. Die Frage, in welcher Weise der Zerfall erfolgt, konnte ebenfalls auf dilatometrischem Wege dahin entschieden werden, dafs beide Einzelsalze sich neben einander durch Zerlegung des Doppelsalzes bilden nach der Formel:

$$2\,NaK(C_4H_4O_6).4\,H_2O = Na_2(C_4H_4O_6).2\,H_2O + K_2(C_4H_4O_6)\tfrac{1}{2}H_2O + 5\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Um einen Ueberblick zu gewinnen über die Existenzfähigkeit von Seignettesalz und seinen Spaltproducten auch in Berührung mit einer Lösung, welche die Bestandtheile in wechselnden Mengen enthält, wurden einige Löslichkeitsbestimmungen nach dem Princip von Deventer ausgeführt. Die Temperatur von 55° entspricht, wie schon erwähnt, dem Umwandlungspunkt, in welchem beide Tartrate, das Seignettesalz, die gesättigte Lösung und der Dampf neben einander existiren. Der Punkt ist somit ein fünffacher. Unterhalb der Temperatur von 55° treten eigenartige Verhältnisse ein in Folge der verschiedenen Löslichkeit des Kaliumtartrats und des Natriumtartrats. Zwischen 40 und 55° hat man aus diesem Grunde ein sogenanntes Umwandlungsintervall. van Leeuwen discutirt weiterhin die erhaltenen Resultate auf Grund der Gibbs'schen Phasenregel und giebt eine graphische Darstellung der entsprechenden Curvensysteme. In analoger Weise, wie von Vriens[1]) die Bildungswärme des Cupribikaliumchlorids aus seinen Componenten berechnet wurde, hat van Leeuwen dies auch für das Seignettesalz durchzuführen versucht. Die Dampfspannungen der Einzeltartrate und des Doppelsalzes wurden experimentell bestimmt und aus dem Verhältnifs derselben ergab sich die Bildungswärme des Doppelsalzes zu 2245 resp. 2527 und 2502 Cal. Aus den von Berthelot gemessenen Lösungswärmen der drei Salze läfst sich die Umwandlungswärme gleichfalls berechnen. In guter Uebereinstimmung mit obigen Zahlen findet man auf diese Weise den Werth 2373 Cal. Auch aus Lösungen des Natriumammoniumtartrats scheidet sich bei höherer Temperatur ein nadelförmiges Krystallisat ab. Nachdem die hier sehr schwierige Trennung von der Mutterlauge gelungen war, erwies sich dasselbe wiederum als Natriumtartrat, $Na_2(C_4H_4O_6).2\,H_2O$. Die Spaltung erfolgt hier, wie dilatometrisch festgestellt wurde, ebenfalls direct nach dem Schema:

$$2\,NaNH_4(C_4H_4O_6)4\,H_2O = Na_2(C_4H_4O_6)2\,H_2O + (NH_4)_2(C_4H_4O_6) + 6\,H_2O,$$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 7, 195.

derjenigen beim Seignettesalz und bei den Doppelracematen genau entsprechend. Als Umwandlungstemperatur ergab sich etwa 58,5° mittelst dilatometrischer Messung und 59° aus der Bestimmung der Dampfdruckcurven nach der Angabe von van 't Hoff. van Leeuwen theilt schliefslich noch mit, dafs unter gewissen, leider nicht näher definirbaren, Umständen an Stelle des Natriumtartrats mit 2 Mol. Wasser ein Trihydrat desselben Salzes ausfiel. Bei den Versuchen, dieses Trihydrat durch Aussäen in gesättigten und unterkühlten Lösungen zu züchten, erwies es sich als sehr labil und leicht in das stabilere Bihydrat überführbar. Ob es vielleicht nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen existenzfähig ist, konnte nicht ermittelt werden, weil seine willkürliche Herstellung bisher nicht wieder gelang. *R.*

G. Meifsner. Ueber eine neue Bildungsweise der Mesoweinsäure und ihrer Imide[1]). — Ladenburg hat beobachtet, dafs Weinsäure beim Kochen mit Alkali inactivirt wird. Um die näheren Bedingungen dieser Reaction zu finden, hat Verfasser eine Anzahl Versuche gemacht und gefunden, dafs die günstigsten Resultate erzielt werden, wenn das Molekularverhältnifs von Säure und Alkali = 1 : 12 ist, und dafs Natron stärker als Kali einwirkt. Die inactivirte Säure ist ein Gemisch aus Traubensäure und Mesoweinsäure und die Menge der letzteren ist eine sehr geringe. Gröfsere Mengen Mesoweinsäure werden nach Jungfleisch's[2]) Methode durch Erhitzen von Weinsäure mit Wasser erhalten, wenn man eine Temperatur von 160 bis 165° innehält. Die Imide der Mesoweinsäure sollten aus den entsprechenden sauren Aminsalzen durch Erhitzen über die Schmelztemperatur gebildet werden. Die Methyl- und Aethylimide existiren aber nicht bei der Schmelztemperatur, sondern lagern sich in die Traubensäureimide um. Nur das *Benzylimid*, $C_4H_4O_4N \cdot C_2H_5$, wurde in dieser Weise erhalten. Es schmilzt bei 123 bis 126° und läfst sich von dem zugleich gebildeten schwerer löslichen Benzyltraubensäureimid durch Krystallisation aus Wasser trennen. *Ht.*

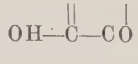
H. J. Horstmann Fenton. Constitution einer neuen, bei der Oxydation von Weinsäure entstehenden zweibasischen Säure[3]). — Die bei der Oxydation von Weinsäure unter gewissen Bedingungen entstehende zweibasische *Säure* $C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$, über deren Bildungsweise und Derivate schon früher[4]) berichtet worden ist, ist eine schön krystallisirende Verbindung mit Perlmutterglanz,

---

[1]) Ber. 30, 1574—1578. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 19, 101 (1873). — [3]) Chem. Soc. J. 69, 546—562. — [4]) JB. f. 1893, S. 163.

welche an der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig ist, aber beim Erhitzen in einer neutralen Atmosphäre auf 60 bis 80° leicht ihr Krystallwasser verliert, wobei sie in ein weifses, amorphes Pulver übergeht. Sie löst sich ziemlich wenig in kaltem, dagegen leicht in warmem Wasser und ist in der wässerigen Lösung sehr wenig beständig, indem sie darin fast quantitativ in Kohlensäure und Glycolaldehyd zerfällt. Durch Brom wird die Säure in Gegenwart von Wasser quantitativ zu Dihydroxyweinsäure oxydirt, und bei der Reduction derselben mit Jodwasserstoff erhält man schliefslich Bernsteinsäure, und bei unvollständiger Einwirkung wahrscheinlich Traubensäure. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin (3 Mol.) auf die Säure (1 Mol.) in alkoholischer oder essigsaurer Lösung erhält man das *Phenylhydrazinsalz*, $C_4H_4O_6 . 2N_2H_3C_6H_5$, welches in flachen, schiefen, glänzenden, in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol so gut wie unlöslichen Tafeln krystallisirt und mit Eisenchlorid und Alkali nach einigem Stehen die charakteristische violette Färbung giebt. Der Methyläther und der Aethyläther der Säure reagiren mit Phenylhydrazin nicht. Mit Hydroxylamin giebt die Säure ein unter Zersetzung bei 115 bis 117° schmelzendes *Hydroxylaminsalz*, welches mit Eisenchlorid und Alkali die charakteristische violette Färbung giebt. Der Methyläther und der Aethyläther der Säure reagiren mit Hydroxylamin nicht. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf den Dimethyläther der Säure erhält man eine *Diacetylverbindung*, $(COOCH_3)-(CO-COCH_3)=(CO-COCH_3)-(COOCH_3)$, welche in schönen glänzenden, langen, schiefen, bei 101,5° schmelzenden, in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslichen Prismen krystallisirt und beim Behandeln mit Eisenchlorid und Alkali erst nach dem Verseifen mit Alkali die charakteristische violette Färbung giebt. Beim Behandeln der Säure mit Acetylchlorid oder *Essigsäureanhydrid* entsteht ein *Diacetylanhydrid*, $O(-CO-\overset{\|}{C}O-COCH_3, -CO-\overset{\|}{C}O-COCH_3)$, welches kleine, hexagonale, bei 98° schmelzende, in Aether und kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol, Eisessig und heifsem Wasser leichter lösliche Tafeln bildet und in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid allein eine schöne violette Färbung giebt. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Säure erhält man in analoger Weise ein *Dibenzoylanhydrid*, $O(-CO-\overset{\|}{C}O-COC_6H_5, -CO-\overset{\|}{C}O-COC_6H_5)$, welches in sehr feinen, rhombischen Prismen vom Schmelzp. 167 bis 168° krystallisirt, in

Wasser selbst in der Wärme unlöslich ist und beim Behandeln mit Eisenchlorid und Alkali nach kurzer Zeit die charakteristische violette Färbung giebt. Das *saure Anilinsalz der Säure* $C_4H_4O_6 . NH_2C_6H_5$ entsteht beim Behandeln von 1 Mol. Anilin mit etwas mehr als 1 Mol. Säure; es ist ein weifser, krystallinischer, unter Zersetzung bei 138,5° schmelzender Niederschlag, löst sich leichter in heifsem wie in kaltem Wasser und giebt beim Erhitzen mit Wasser einen hellgelben Niederschlag und mit Eisenchlorid und Alkali nach einigem Stehen die charakteristische violette Färbung. Das bei der Einwirkung von 1 Mol. Säure auf etwas mehr als 2 Mol. Anilin entstehende *normale Anilinsalz der Säure* $C_4H_4O_6 . 2NH_2C_6H_5$ ist ein amorpher Niederschlag, welcher unter Zersetzung bei 140 bis 141° schmilzt, sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser leichter löst, beim Erhitzen der wässerigen Lösung einen gelben Niederschlag und mit Eisenchlorid und Alkali die charakteristische violette Färbung giebt. Beim Sättigen einer Lösung der Säure in absolutem Aether mit Bromwasserstoffsäure wurde merkwürdiger Weise der *Diäthyläther der Säure* $C_4H_2(C_2H_5)_2O_6$ erhalten, welcher in sehr feinen, schiefen Prismen krystallisirt, bei 72 bis 73° schmilzt, in Wasser fast nicht, in Alkohol leicht, in Aether sehr leicht löslich ist und mit Eisenchlorid und Alkali nach kurzem Stehen die charakteristische violette Färbung giebt. Nach ihrem hier beschriebenen Verhalten scheint die Säure $C_4H_4O_6$ als eine *Dihydroxymaleïnsäure*, (COOH)–(COH)=(COH)–(COOH), aufzufassen zu sein. Beim Behandeln mit Eisessig und Bromwasserstoff geht die Dihydroxymaleïnsäure wahrscheinlich theilweise in die isomere *Dihydroxyfumarsäure* über wobei gleichzeitig noch eine fumaroide *Lactonsäure* von der Formel:



gebildet wird. *Wt.*

Bevan Lean und Frederic H. Lefs. Die Wechselwirkung von Aethylenchlorid und Natriummalonsäureester[1]). — Bei Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureester ist, wie Perkin jun.[2]) gezeigt hat, das Hauptproduct Trimethylendicarbonsäureester, woneben in kleiner Menge Butantetracarbonsäureester entsteht[3]). Wendet man Aethylenchlorid statt Aethylenbromid an, so ist die Ausbeute an letztgenanntem Ester gröfser[4]). Wie die Verfasser zeigen, bildet sich hierbei auch *Butantricarbon-*

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 1062—1068. — [2]) Daselbst **47**, 807. — [3]) Daselbst **51**, 19. — [4]) Daselbst **65**, 578.

säureester, $(CO_2C_2H_5)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, der unter 32 mm Druck bei 200 bis 205° siedet, und *Adipinsäureester* vom Siedep. 245°. Verfasser führen die Bildung dieser Ester auf eine spaltende Wirkung von Natriumäthylat auf Butantetracarbonsäureester zurück. Es wurden weiter folgende Verbindungen dargestellt: *α-Aethylbutantricarbonsäureester*, $(CO_2C_2H_5)_2C(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, welcher unter 32 mm Druck bei 200 bis 202° siedet; *α-Aethylbutantricarbonsäure*, die bei 155 bis 158° schmilzt, und *α-Aethyladipinsäure*, $CO_2H.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, die aus der vorgenannten Säure durch Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung entsteht und deren Schmelzpunkt bei 48 bis 50° gefunden wurde. Montemartini[1]) hat früher dieselben Verbindungen beschrieben. Ihre Eigenschaften weichen aber von den von ihm angegebenen etwas ab. *Ht.*

Knut T. Ström. Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf Diisohexolacton[2]). — Das aus Isocaprolacton dargestellte Dilacton, in Schwefelkohlenstoff gelöst, giebt mit Brom ein *Monobromdiisohexolacton*, das sich in säulenförmigen Krystallen ausscheidet. Es bildet sich nur eine der beiden nach Fittig möglichen Verbindungen. Wird Bromwasserstoff unter Kühlung zu dem in Aether gelösten Dilacton eingeleitet, so erhält man eine ölige Substanz, wahrscheinlich ein Additionsproduct, das mit Wasser in Berührung allmählich in Dilacton übergeht. *Ht.*

Edv. Hjelt. Ueber die Verseifung einiger Ester dreibasischer Säuren[3]). — Im Anschluss an frühere Untersuchungen wurde die Verseifungsgeschwindigkeit einiger nach der Malonsäuremethode dargestellter Ester dreibasischer Säuren bestimmt. Die Reaction wurde in $^1/_{20}$-Normal-Lösungen in 96 proc. Alkohol ausgeführt, auf jedes Estermolekül kamen 3 Mol. Kalihydrat. Die Versuchstemperatur war 16°. Die Geschwindigkeitsconstante wurde nicht berechnet, sondern nur die nach bestimmten Zeiten verseiften Mengen. In folgender Tabelle sind die nach 160 Minuten zersetzten Mengen der verschiedenen Ester enthalten:

	Procente verseiften Esters
Aethenyltricarbonsäureester	69,6
Propenyltricarbonsäureester	44,0
Phenyläthenyltricarbonsäureester	40,8
Aethyläthenyltricarbonsäureester	25,3
Allylpropenyltricarbonsäureester	17,0

[1]) JB. f. 1896, S. 790. — [2]) Christiania Vidensk. selsk. förh. 1896, S. 8; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 42. — [3]) Ber. **29**, 1867.

Aethenyltricarbonsäureester wird also schneller verseift als die Propenylverbindung; die Ester, in welchen beide Wasserstoffatome an dem zwischen den beiden Carboxylen gelegenen Kohlenstoffatom durch kohlenstoffhaltige Radicale ersetzt sind, werden langsamer verseift als die, welche noch ein unsubstituirtes Wasserstoffatom enthalten. Unter ihnen zeigt die Phenylverbindung die gröfste Verseifungsgeschwindigkeit. — Im Anschlufs an diese Versuche wurde noch die Verseifungsgeschwindigkeit der Triäthylester der *Citronensäure*, *Aconitsäure* und *Camphoronsäure* untersucht. Bei den zwei zuerst genannten Estern geht die Untersuchung schnell, beim Camphoronsäureester hingegen träge vor sich, wie die folgende Zusammenstellung, die sich wieder auf 160 Minuten bezieht, zeigt:

	Procente verseiften Esters
Citronensäureester	76,0
Aconitsäureester	56,2
Camphoronsäureester	15,5

Die langsame Verseifung des Camphoronsäureesters scheint dem Verfasser gegen die Camphoronsäureformel von Tiemann, hingegen zu Gunsten der Formel von Bredt zu sprechen. *H. G.*

B. T. von Epstein. Beitrag zur Synthese mehrbasischer Säuren[1]). — Durch Einwirkung von 1 Mol. Dichloressigsäureester und 1 Mol. Dibrompropionsäureester auf 2 Mol. Natriummethylmalonsäureester hat Verfasser die Ester der fünfbasischen Säuren:

$$\begin{array}{ccc} CH_3.C(CO_2H)_2 & & CH_3.C(CO_2H)_2 \\ \cdot & & \cdot \\ CH.CO_2H & \text{und} & CH_3.C.CO_2H \\ \cdot & & \cdot \\ CH_3.C(CO_2H)_2 & & CH_3.C(CO_2H)_2 \end{array}$$

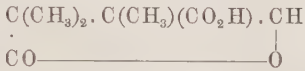
erhalten. Durch Verseifen und unter Vermittelung der Bleisalze wurden die freien Säuren gewonnen. Aus Acetonlösung krystallisiren sie in Blättchen, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Benzol lösen. Sie besitzen keinen Schmelzpunkt, da sie schon bei gelinder Erwärmung Kohlendioxyd abspalten. Bei 150° zerfallen sie vollständig in 2 Mol. Kohlendioxyd und Di- bezw. Trimethyltricarballylsäure. Die *Dimethyltricarballylsäure* schmilzt bei 177 bis 178° und scheint identisch mit der von Zelinski und Tshernoswitow[2]) erhaltenen Säure zu sein. Die *Trimethyltricarballylsäure* ist der vorgenannten sehr ähnlich.

---

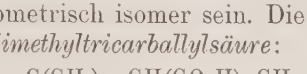
[1]) Anz. Akad. Diss. Krakau 1897, S. 273; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 243. — [2]) JB. f. 1896, S. 693.

Sie schmilzt bei 180 bis 181°, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Sie ist isomer mit Camphoronsäure. *Ht.*

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Ueber cis- und trans-Isomerie bei Lactonen[1]). — Kachler und Spitzer[2]) haben zwei isomere Lactonsäuren bei der Bromirung der Camphoronsäure erhalten. Sie müssen als structuridentisch angesehen werden, nämlich:



und demnach geometrisch isomer sein. Die entsprechenden *Lactonsäuren* der *Oxydimethyltricarballylsäure*:



sind von den Verfassern dargestellt und auf ihr Verhalten untersucht worden. Die *cis-Lactonsäure*, das Hauptproduct bei Einwirkung siedenden Wassers auf Bromdimethyltricarballylsäure, schmilzt bei 207° und ist früher beschrieben worden[3]). Die *trans-Lactonsäure* bildet sich als Hauptproduct bei der Oxydation der Dioxyisocamphoronsäure. Sie ist in Wasser schwerer löslich als die cis-Säure und schmilzt bei 211 bis 212°. Wird die cis-Form längere Zeit auf 150° erhitzt, so geht sie zu $^9/_{10}$ in die trans-Form über. Umgekehrt wird bei der gleichen Behandlung ein kleiner Theil der trans-Form in die cis-Säure übergeführt. Die Verhältnisse liegen hier gerade so wie bei den Hexahydrophtalsäuren. Eine bemerkenswerthe Beobachtung ist die, dafs jede Lactonsäure bei Ueberführung in das dreibasische Baryumsalz und, daraus wieder frei gemacht, in der ursprünglichen Form zurückgewonnen wird. *Ht.*

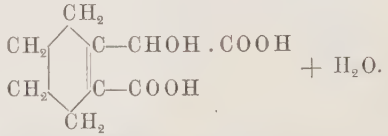
J. Bredt. Untersuchungen über die Constitution des Camphers und seiner Derivate. III[4]).

J. Bredt. Die Camphoronsäure. — Die Camphoronsäure steht in enger genetischer Beziehung zum Campher, zur Camphorsäure und zur Camphansäure. Bei der Bildung von Camphoronsäure durch Oxydation des Camphers entstehen nicht nur, wie zunächst gefunden wurde, die beiden genannten Säuren gleichzeitig, sondern beide sind als Vorstufen der Oxydation zur Camphoronsäure anzusehen. Camphoronsäure enthält ein Kohlenstoff-

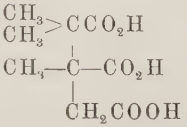
---

[1]) Ber. **30**, 1958—1962. — [2]) JB. f. 1888, S. 1645. — [3]) Ber. **29**, 2794. — [4]) Ann. Chem. **292**, 55—132.

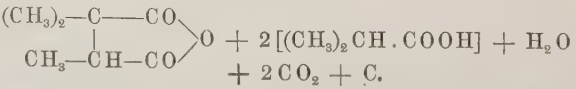
atom weniger als die Vorstufen und entspricht der Formel $C_9H_{14}O_6$. Kachler, der Entdecker der Säure, hat auch zuerst versucht, sich eine Constitution der Säure zurecht zu legen. Da er jedoch von der irrigen Ansicht ausging, dafs die Camphoronsäure eine zweibasische Oxysäure sei, die 1 Mol. H_2O nach der Formel $C_9H_{12}O_5 + H_2O$ enthielte, so kam er zu der Constitution:



Diese Formel stand in Widerspruch mit der Thatsache, dafs die Säure kein Bromadditionsproduct und bei der Kalischmelze andere Producte liefert, als obige Formel verlangt. Kifsling u. Reyher haben mit demselben Erfolge versucht, die Camphoronsäure als Oxysäure darzustellen. Verfasser gelangte bei seinen Untersuchungen zu dem Resultat, dafs die Camphoronsäure drei Carboxyle enthält, die, nach der Beständigkeit der Säure zu schliefsen, auf drei verschiedene Kohlenstoffatome vertheilt sein sollten. So kam man zunächst zu der Auffassung, dafs die Camphoronsäure eine Isopropyltricarballylsäure sei. Als dann aber die Beobachtung gemacht wurde, dafs bei langsamer Destillation die Camphoronsäure zerfällt in 1. Trimethylbernsteinsäure, 2. Isobuttersäure, 3. Kohlensäure, 4. Wasser, 5. Kohle, 6. phoronartige Substanzen, wurde diese Auffassung aufgegeben zu Gunsten der einer Trimethylcarballylsäure:



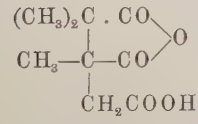
Die Spaltung der Camphoronsäure findet nach obiger Formel der Gleichung gemäfs statt:



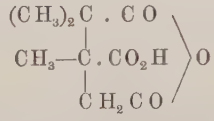
Bei der Spaltung wurden erhalten 70 Proc. der Theorie Trimethylbernsteinsäure, 50 Proc. der Theorie Isobuttersäure und nahezu die theoretische an Kohlensäure. Zur Darstellung von Camphoronsäure wurden 500 g Campher mit 2500 g Salpetersäure ($d = 1{,}4$) drei bis vier Wochen ununterbrochen in einem oben durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossenen Rundkolben, an dessen Hals ein sanft aufsteigendes Kühlrohr angeblasen

war, auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisirte die in Salpetersäure schwer lösliche Camphersäure aus und wurde abfiltrirt; das Filtrat wurde eingedickt und vollkommen durch Eindampfen mit Wasser von Salpetersäure befreit. Den Rückstand löst man in wenig heifsem Wasser und fügt $BaCO_3$ hinzu. Es scheidet sich dann zunächst das schwerer lösliche camphersaure Baryum ab. Erwärmt man dann nach dem Filtriren und neutralisirt mit siedender Barytlauge, so scheidet sich das camphoronsaure Baryum in Form eines schweren sandigen Pulvers aus. Aus dem Salze setzt man die Camphoronsäure mit starker Salpetersäure in Freiheit und krystallisirt schliefslich aus wenig heifsem Wasser um. Aus 1 kg Campher wurden so 100 g reine Camphoronsäure gewonnen. Der Schmelzpunkt der Camphoronsäure hängt von der Art des Erhitzens sehr ab, da die Säure leicht in ihr Anhydrid übergeht. Bei langsamem Erhitzen tritt das Schmelzen bei 136 bis 137° ein, wird dagegen das Bad auf 139° vorgewärmt, so zeigte die dann eingeführte Substanz den Schmelzp. 151°. Bei gewöhnlicher Temperatur erwies sich die Camphoronsäure als dreibasisch in alkoholischer Lösung. Die Acidität in wässeriger Lösung hängt jedoch von der Temperatur ab. Bei — 2° wurde die für 3 NaOH berechnete Menge Natronlauge verbraucht, bei + 19° nur noch 95,2 Proc., bei + 50° nur noch 95,2 Proc. der berechneten Menge. Bei 100° genügten schon 70,2 Proc. der berechneten Menge zur Neutralisation. Dieser Vorgang ist nicht mit Abspaltung von CO_2 verbunden, sondern beruht wahrscheinlich auf hydrolytischer Spaltung der Neutralsalze bei höherer Temperatur. Aehnlich verhalten sich Camphersäure (bei 100° 94,44 Proc.), Tricarballylsäure (91,76 Proc.) und Trimethylbernsteinsäure (82,66 Proc.). Für die Tribasicität der Camphoronsäure spricht auch der von Stohmann gefundene Werth der Verbrennungswärme = 987,1 Cal. (berechnet als Trimethylcarballylsäure 986,1 Cal.). — Der Camphoronsäureformel von Bredt entsprechen drei verschiedene Anhydrocamphoronsäuren:

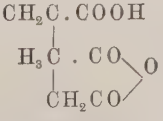
I.



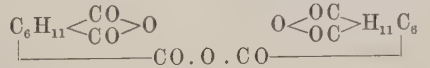
II.



III.



Ferner sind drei Ganzanhydride der allgemeinen Formel:



möglich, ebenso drei Anhydrochloride und drei Anhydromonoalkylester. Hinzu kämen dann noch drei isomere saure Ester, sowie die drei Dialkylester. Dagegen ist nur ein Trialkylester möglich. Von diesen Verbindungen sind bis jetzt nur ein Theil mit Sicherheit bekannt; doch geht aus ihnen die Existenz von drei Carboxylen vollständig hervor. — Zur Darstellung der Anhydrocamphoronsäure wird die lufttrockene Camphoronsäure in Aether suspendirt, mit Acetylchlorid am Rückflufskühler erhitzt, bis die Säure vollkommen in Lösung geht. Auf langsamen Zusatz von Ligroin schied sich die Anhydrosäure in schönen Krystallen aus, die bei 139° schmolzen und dem rhombischen System ($a:b:c = 0{,}96887:1:0{,}80866$) angehörten. Mit PCl_5 behandelt, geht die Anhydrosäure in dem entstehenden Phosphoroxychlorid vollkommen in Lösung, dann geht nach Abdestilliren des Oxychlorids im Vacuum das Säurechlorid bei 159 bis 160° über und erstarrt allmählich in der Vorlage. Das Chlorid ist nicht einheitlich, sondern besteht aus zwei Isomeren. Das *α-Chlorid*, von Kachler schon erhalten, entsteht am besten, wenn man das mit PCl_5 erhaltene Reactionsproduct aus der Phosphoroxychloridlösung krystallisiren läfst. Die dünnen Blättchen schmelzen bei 131 bis 132° und gehen beim Destilliren im Vacuum in das *β-Chlorid* über, das aus Aetherligroin in schönen, bei 38 bis 39° schmelzenden Krystallen erhalten wird, die dem rhombischen System ($a:b:c = 0{,}3819:1:0{,}2801$) angehören. Siedepunkt bei 10 mm Druck 151°. Der *Trimethylester* der *Camphoronsäure* wurde erhalten, als in die methylalkoholische Suspension des camphoronsauren Baryums Salzsäure eingeleitet wurde und nachdem der Alkohol abgedunstet und der saure Ester durch Na_2CO_3 entfernt war, mit Aether ausgezogen wurde. Siedep. 155° bei 12 mm Druck. Der *saure Dimethylester*, aus der Sodalösung gewonnen, ist ein dicker Syrup und wurde auch aus dem α-Chlorid erhalten. Beim Destilliren spaltet er Alkohol ab und bildet α- und β-Anhydrosäuremonomethylester. Der α-Ester ist in Aether schwer löslich, und bildet aus warmem Methylalkohol bei 138° schmelzende Krystalle. Krystallform rhombisch. Siedep. 166 bis 167° bei 12 mm Druck. Der ebenfalls rhombisch krystallisirende β-Ester schmilzt bei 45° und siedet bei 156° unter 10 mm Druck. Die grofsen Krystalle zeigen das Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}7642:1:0{,}4331$. Dieser Ester entsteht auch aus dem β-Chlorid. Der β-Ester geht beim Stehen mit Wasser in den bei 125 bis 126° schmelzenden Camphoronsäuremonomethylester über, der in Nadeln krystallisirt. Aus dem α-Anhydroester den entsprechenden Camphoronsäureester

zu erhalten, gelang nicht, da Verseifung eintrat. Wird das α-Anhydrochlorid mit Methylalkohol behandelt, so entsteht der oben beschriebene Dimethylester der Camphoronsäure. Aus dem β-Chlorid entsteht unter denselben Bedingungen stets der β-Anhydrocamphoronsäuremonomethylester. Der *Camphoronsäuretriäthylester* siedet unter 13 mm Druck bei 172°, bei gewöhnlichem Druck bei 301 bis 302°. *Camphoronsäurediäthylester* wurde schon von Kifsling erhalten, der auch bereits den Uebergang in Anhydrocamphoronsäuremonoäthylester fand. Der Siedepunkt wurde bei gewöhnlichem Druck bei 298 bis 300° gefunden. Diesen Ester kann man auch erhalten, wenn der Monoäthylester der Camphoronsäure mit Acetylchlorid anhydrisirt wird. Der letztgenannte entsteht umgekehrt aus dem Anhydroester durch Stehenlassen mit Wasser und bildet bei 128 bis 129° schmelzende Krystalle, die monoklin sind ($a:b:c = 1{,}7838:1:1{,}0180$; $\beta = 78°\,24'$). — Verfasser hat ferner die Zersetzung der Camphoronsäure bei höherer Temperatur einer quantitativen Untersuchung unterzogen. Als Hauptproducte waren Isobuttersäure, Trimethylbernsteinsäureanhydrid und Kohlensäure entstanden. Zum Vergleich wurde nach dem Verfahren von Bischoff[1]) synthetische Trimethylbernsteinsäure dargestellt. Isobuttersäure wurde nach Volhard bromirt und esterificirt und der gebildete Isobrombuttersäureäthylester in die mit Natriumdraht versetzte Xylollösung des Methylmalonesters eingetragen und zwei Tage lang auf 180 bis 190° erhitzt. Die Xylollösung wurde dann mit Aether aufgenommen und das Reactionsproduct schliefslich fractionirt. Die erste Fraction siedete unter 13 mm Druck bei 155°, wurde mit Salzsäure verseift und die Säure mit Acetylchlorid anhydrisirt. Das Anhydrid ging unter 12 mm Druck bei 101 bis 108° über. Die zweite Fraction vom Siedep. 162° bei 14 mm Druck wurde ebenso behandelt und aus beiden Fractionen die niedrig siedenden Antheile als Trimethylbernsteinsäureanhydrid erkannt. Daneben entsteht als höher siedender Körper Dimethylglutarsäure. Beide Säuren können auch durch Ueberführung in die Calciumsalze und Abfiltriren des in der Hitze unlöslichen Calciumsalzes getrennt werden. In der Kälte fällt das Calciumsalz mit $3\,H_2O$ bei 100° mit 1 Mol. H_2O Krystallwasser. Das reine Anhydrid zeigt den Schmelzp. 31° und den Erstarrungsp. 26°. Die Säure selbst krystallisirt im rhombischen System ($a:b:c = 0{,}8297:1:0{,}6585$). Der Schmelzpunkt der Säure hängt sehr von der Art des Erhitzens ab, wie bei allen

[1]) Ber. **24**, 1046.

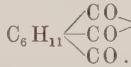
Substanzen, die in der Nähe des Schmelzpunktes Wasser abspalten. Im Uebrigen erwies sich die synthetische und die aus Camphoronsäure gewonnene Trimethylbernsteinsäure als vollkommen identisch. Ein Versuch, die Camphoronsäure synthetisch aus Bromtrimethylbernsteinsäureester und Natriummalonsäureester aufzubauen, gelang nicht. Zum Schlufs unterzieht Bredt die von Wagner aufgestellte Campherformel einer eingehenden Kritik. Wagner ist für die Camphoronsäure zu derselben Auffassung wie Bredt gelangt, doch ist die Ableitung eine ganz andere, da die Camphersäure von Wagner als Tetramethylendicarbonsäure und gleichzeitig als der Adipinsäurereihe angehörig aufgefafst wird, wogegen Bredt sie für eine Pentamethylendicarbonsäure der Glutarsäurereihe hält. Sehr zu Gunsten der letzteren Auffassung sprechen die thermischen Daten der Camphersäure. Nach Stohmann ist die molekulare Verbrennungswärme der Camphersäure = 1244,3 Cal., während sich für (Pentamethylendicarbonsäure + 3 × CH_2) 776,0 + 469,8 = 1245,8 Cal. berechnet. Ebenso hält Verfasser die Auffassungen von Tiemann für unzutreffend.

Mr.

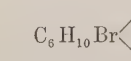
J. Bredt. Untersuchungen über die Constitution des Camphers. IV und V. Die Camphoronsäure (Fortsetzung), Camphoransäure und β-Oxycamphoronsäure [1]). — Den durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anhydrocamphoronsäure erhaltenen isomeren Monochloriden [2]) scheint dieselbe Formel zuzukommen; die Verschiedenheit dürfte stereochemischer Natur sein in ähnlicher Weise, wie solches für die verschiedenen Modificationen der Dimethyltricarballylsäure angenommen wird [3]). Für diese Auffassung spricht, dafs das α-Chlorid durch Destillation im Vacuum in das isomere β-Chlorid übergeht, dafs beide dasselbe Anhydrocamphoronsäureanilid bilden und beim Bromiren die gleichen bromirten Chloride liefern. Bei der Einwirkung von Brom auf α- wie auf β-Chlorid erhält man in annähernd derselben Ausbeute ein in Aether schwer lösliches, krystallinisches und ein leicht lösliches, flüssiges Bromanhydrocamphoronsäurechlorid. Letzteres geht bei der Destillation in ersteres über. Das feste Chlorid giebt bei der Einwirkung von Essigsäure Bromanhydrocamphoronsäure, beim Kochen mit Wasser eine Lactonsäure, die Camphoransäure, während das flüssige Chlorid mit Wasser β-Oxycamphoronsäure liefert. Beide Säuren wurden von Kachler [4]) durch Ein-

[1]) Ann. Chem. **299**, 131—160. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Ber. **29**, 616. — [4]) Monatsh. Chem. **9**, 726; JB. f. 1888, S. 1640 ff.

wirkung von Brom auf Camphoronsäure erhalten und als α- und β-Oxycamphoronsäure beschrieben. Camphoransäure ist eine zweibasische Lactonsäure, welche, im Vacuum destillirt, unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in Camphoransäureanhydrid übergeht. Dasselbe Anhydrid entsteht beim Erhitzen von β-Oxycamphoronsäure unter Abgabe von 2 Mol. Wasser. Es gelang nicht, die Camphoransäure in die entsprechende α-Oxysäure überzuführen. Camphansäure, resp. die dieser entsprechende α-Oxysäure und die β-Oxycamphoronsäure dürften stereochemisch verschieden, sonst gleichartig constituirte Verbindungen sein, ähnlich den durch Oxydation von Ribonsäurelacton und Xylose erhaltenen Trioxyglutarsäuren [1]). Die Camphoransäure selbst hat nicht, wie Kachler annimmt, die gleiche rationelle Zusammensetzung wie die β-Oxycamphoronsäure. Die lufttrockene Camphoransäure enthält vielmehr 1 Mol. Krystallwasser, ebenso der Monomethylester, während der Dimethylester ohne Wasser krystallisirt und nach der Formel $C_9H_{10}O_6(CH_3)_2$ zusammengesetzt ist. Deshalb wurde die von Kachler gebrauchte Bezeichnung fallen gelassen und der Name Camphoransäure gewählt, um an die nahe Beziehung der Säure zur Camphansäure zu erinnern. Die Lactonnatur der Säure wird auch noch dadurch bewiesen, dafs bei der Destillation des Bromanhydrocamphoronsäuremonomethylesters Brommethyl abgespalten wird, wobei sich das Anhydrid der Lactonsäure bildet in gleicher Weise, wie das Isocaprolacton aus γ-Bromisocapronsäureester [2]). Camphoransäure und β-Oxycamphoronsäure zerfallen, entgegen den Angaben Kachler's [3]), beide beim Schmelzen mit Kalihydrat in Trimethylbernsteinsäure und Oxalsäure. — *Experimenteller Theil.* I. Anhydrocamphoronsäureanilid,

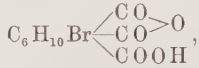


1. aus α-Anhydrocamphoronsäurechlorid [4]), Schmelzp. 131°, gab bei der Einwirkung von Anilin in Benzollösung ein in warzenförmigen Massen krystallisirendes, bei 202 bis 203° schmelzendes Anilid; 2. bei 38° schmelzendes β-Chlorid gab in ätherischer Lösung dasselbe Anilid wie das α-Chlorid. — II. Bromanhydrocamphoronsäurechlorid,

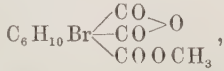


[1]) Ber. **24**, 4223; **27**, 3212. — [2]) Ber. **19**, 515. — [3]) Ann. Chem. **159**, 302. — [4]) Vorstehendes Referat.

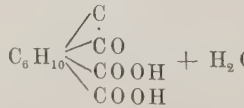
durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf Anhydrocamphoronsäurechlorid wurden zwei bromirte Chloride erhalten und zwar aus α- wie aus β-Chlorid die gleichen Producte. Das eine ist in Aether schwer löslich und wurde aus Benzol in bei 168° schmelzenden Krystallen des monosymmetrischen Systems erhalten. Es läfst sich im Vacuum unzersetzt sublimiren und geht beim Kochen mit Wasser in Camphoransäure über. Das zweite bromirte Chlorid ist in Aether leicht löslich, geht bei der Destillation im Vacuum anscheinend in das weifse bromirte Chlorid über und liefert beim Kochen mit Wasser β-Oxycamphoronsäure. — III. Bromanhydrocamphoronsäure,



erhalten durch Erhitzen des Bromanhydrocamphoronsäurechlorids mit Eisessig, schmilzt bei 154°, wird von kalter Sodalösung ohne Aufspaltung der Anhydridbindung gelöst und geht beim Kochen mit Wasser in Camphoransäure über. — IV. Bromanhydrocamphoronsäuremonomethylester,



denselben erhält man durch Kochen des bei 168° schmelzenden bromirten Chlorides mit Methylalkohol, bis alles in Lösung gegangen, und Umkrystallisiren der, nach schneller Abkühlung ausgeschiedenen Krystalle aus Aether, in bei 100° schmelzenden Krystallen des rhombischen Systems, welche gemessen wurden. Bei 15 mm Druck siedet der Ester unzersetzt bei 177°. Läfst man die bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das bromirte Chlorid ausscheidenden Krystalle mit der Mutterlauge stehen, so lösen sich dieselben wieder auf und man erhält nach Verdunsten des Methylalkohols eine isomere Verbindung — β-Monomethylester der Bromanhydrocamphoronsäure. Derselbe scheidet sich aus Aether in, von denen des α-Monomethylesters verschiedenen, Krystallen des rhombischen Systems ab, welche ebenfalls gemessen wurden. Sie schmelzen bei 142° und zersetzen sich bei der Destillation im Vacuum unter Bildung von Camphoransäureanhydrid und Abspaltung von Brommethyl. — V. *Camphoransäure*,



wurde nach der Vorschrift von Kachler und Spitzer[1]) dargestellt und aus Wasser in sehr grofsen, bei 209 bis 210° schmelzenden Krystallen erhalten. Die Säure gab beim Titriren für eine zweibasische Säure stimmende Zahlen. Beim Erhitzen im Vacuum geht sie in das Anhydrid über, welches unter 10 mm Druck bei 175° siedet und bei 136 bis 137° schmilzt. — VI. Durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung der Camphoransäure in Methylalkohol wurde ein Gemenge des neutralen und sauren Esters erhalten, welche durch Natroncarbonat getrennt wurden. Der Dimethylester krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, welche bei 111° schmelzen und kein Krystallwasser enthalten. Der Monomethylester scheidet sich aus Wasser in tafelförmigen Krystallen ab, welche bei 81 bis 83° schmelzen, bei 100° 1 Mol. Krystallwasser verlieren und in den bei 157° schmelzenden wasserfreien Ester übergehen. Der Dimethylester wurde auch durch Einwirkung von Methylalkohol auf das bromirte Chlorid, der Monomethylester durch Einwirkung von Methylalkohol auf Camphoransäureanhydrid erhalten. Sämmtliche Krystalle wurden gemessen. — VII. β-Oxycamphoronsäure,

$$C_6H_{10}{<}^{OH}_{(COOH)_3},$$

neben Camphoransäure nach dem Verfahren von Kachler und Spitzer erhalten, krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten, bei 247 bis 249° schmelzenden Krystallen und giebt mit Acetylchlorid ein Anhydrid, $C_9H_{12}O_8$. Ueber 250° erhitzt, giebt die Säure 2 Mol. Wasser ab und bildet ein Anhydrid, $C_9H_{10}O_5$, welches mit dem Anhydrid der Camphoransäure identisch ist und durch Wasseraufnahme in diese übergeht. — VIII. Umwandlung von Camphoransäure und β-Oxycamphoronsäure in Trimethylbernsteinsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat lieferte Camphoransäure 85 Proc., β-Oxycamphoronsäure 95 Proc. der Theorie an Trimethylbernsteinsäure. *Kl.*

W. H. Perkin jun. und J. F. Thorpe. Synthese der i-Camphoronsäure[2]). — Zum Beweise der Richtigkeit der von Bredt[3]) aufgestellten Camphoronsäureformel wurde versucht, die Säure aus der $\alpha\alpha\beta$-Trimethyl-β-hydroxyglutarsäure zu erhalten, deren Aethylester nach zwei verschiedenen Methoden, welche allen Zweifel an der Constitution ausschliefsen, dargestellt wurde: 1. durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Acetessigester und Bromisobuttersäureäthylester, 2. durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Dimethylacetessigester und Bromessigester. Als Nebenproduct tritt Trimethylglutaconsäureester auf. Der Tri-

[1]) JB. f. 1888, S. 1640 ff. — [2]) Chem. Soc. J. **71**, 1169—1194. — [3]) Ber. **26**, 3049.

methylhydroxyglutarsäureäthylester wurde als farblose, unter 30 mm Druck bei 165° siedende Flüssigkeit erhalten. Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge wird der Ester zersetzt unter Bildung von Essigsäure und Isobuttersäure; durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird er verseift unter gleichzeitiger Bildung kleiner Mengen Trimethylglutaconsäure. Bei Einwirkung concentrirter Salzsäure entsteht letztere Säure allein. $\alpha\alpha\beta$-Trimethyl-β-hydroxyglutarsäure, $CO_2H.C(CH_3)_2.C(OH)(CH_3).CH_2.CO_2H$, ist in Wasser und den meisten übrigen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, bei 128° schmelzenden Prismen. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Ester bildet sich Chlortrimethylglutarsäureester, $CO_2C_2H_5.C(CH_3)_2.CCl(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$, siedend bei 139° unter 20 mm Druck, durch Einwirkung von Phosphorpentabromid die entsprechende Bromverbindung, Siedep. 145° bei 18 mm Druck. Erhitzt man die alkoholische Lösung der Chlor- oder Bromverbindung mit Cyankalium, so entsteht der Cyantrimethylglutarsäureester, $CO_2C_2H_5.C(CH_3)_2.C(CN)(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$, als farbloses, unter 30 mm Druck zwischen 170 und 180° siedendes Oel, welches immer gröfsere Mengen Trimethylglutaconsäureester enthält. Wird dieses Gemenge durch concentrirte Salzsäure verseift, so erhält man ein öliges Product, welches in der Hauptsache aus i-Camphoronsäure und Trimethylglutaconsäure besteht. Beim Abkühlen in Eis scheidet sich letztere krystallinisch aus. Der flüssige Antheil wird in verdünntem Ammoniak gelöst, mit einem Ueberschufs concentrirter Baryumchloridlösung versetzt, das Filtrat zum Sieden erhitzt und das ausgeschiedene Baryumsalz durch Schwefelsäure zersetzt. Die so erhaltene Säure stimmt in allen Eigenschaften mit der von Aschan[1]) durch Mischen der d- und l-Camphoronsäure dargestellten i-Camphoronsäure überein. Sie krystallisirt in schönen, bei 169 bis 172° schmelzenden Prismen und geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid in die bei 136 bis 137° schmelzende i-Anhydrocamphoronsäure, $C_9H_{12}O_5$, über, welche mit Anilin Camphoronanilsäure, Schmelzp. 149°, liefert. $\alpha\alpha\beta$-Trimethylglutaconsäure, $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3):CH.CO_2H$, überall als Nebenproduct bei der Synthese der i-Camphoronsäure auftretend, wurde dargestellt 1. durch Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Trimethyloxyglutarsäureester, 2. durch Erhitzen von Trimethylbromglutarsäureester mit Diäthylanilin, 3. durch Einwirkung von Zinkstaub auf Trimethylchlorglutarsäureester. Die

[1]) Ber. **28**, 16 und 224.

Säure ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem reichlich löslich und krystallisirt daraus in bei 148° schmelzenden Tafeln. Ihre Lösung in Natriumcarbonat entfärbt Permanganatlösung noch nach längerer Zeit. Silbersalz und Kupfersalz sind in Wasser kaum löslich, letzteres eignet sich vorzüglich zur Reindarstellung der Säure. Brom wird von der Lösung der Trimethylglutaconsäure erst nach längerem Stehen aufgenommen. Die gebildete Trimethyldibromglutarsäure, $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3)Br.CHBr.CO_2H$, scheidet sich aus der Lösung nach einigen Wochen in bei 169° schmelzenden, farblosen Krystallen ab, welche in Aether, Alkohol, Aceton und Essigäther leicht, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform weniger und in Benzol und Petroläther fast unlöslich sind. Die Trimethylglutaconsäure läfst sich nur schwer reduciren. Durch wiederholte Einwirkung von Natrium auf die siedende amylalkoholische Lösung erhält man ein Anhydrid, iso-Trimethylglutaconsäureanhydrid, $C_8H_{10}O_3$, welches aus Benzolpetroläther in prachtvollen, bei 107° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Dieselbe Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Trimethylhydroxyglutarsäureester. Durch Einwirkung von Anilin auf das Anhydrid in Benzollösung erhält man eine Anilsäure,

$$C_6H_{10}<\begin{matrix}CONH.C_6H_5\\COOH\end{matrix},$$

in farblosen Nadeln, welche bei 138° schmelzen und dabei in das entsprechende Anil,

$$C_6H_{10}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.C_6H_5,$$

übergehen. Letzteres krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in langen, bei 148° schmelzenden Nadeln. Das Anhydrid läfst sich aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisiren; noch durch Einwirkung von Kaliumcarbonatlösung geht dasselbe in die entsprechende iso-Trimethylglutaconsäure, $C_8H_{12}O_4$, über. Dieselbe krystallisirt in feinen, bei 133° schmelzenden Nadeln, welche in Alkohol, Aether und warmem Wasser leicht löslich sind. Schon durch Kochen der wässerigen Lösung geht die Säure in das Anhydrid über. Die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag. Baryum-, Calcium- und Kupfersalze geben krystallinische Niederschläge. $\alpha\alpha\beta$-Trimethylglutarsäure, $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$, dargestellt durch wiederholte Einwirkung von Natrium auf die siedende äthylalkoholische Lösung, ist in Wasser und den übrigen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Schmelzp. 112°.

Die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung giebt mit Silber- und Mercuronitrat amorphe Niederschläge, von denen der letztere in warmem Wasser löslich ist. Auf Zusatz von Bleiacetat und Mercurichlorid entsteht in der Kälte kein Niederschlag. Erst beim Erhitzen scheidet sich das Blei- bezw. Mercurisalz als amorpher Niederschlag ab. Bei der Destillation geht die Trimethylglutarsäure in das Anhydrid,

$$CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2\text{———}CO\\CH(CH_3)_2.CO\end{matrix}>O,$$

über, welches aus Petroläther in feinen, bei 39° schmelzenden Prismen krystallisirt. Durch Kochen mit Wasser geht es in die Säure zurück, mit Anilin bildet es eine in glänzenden, bei 155° schmelzenden Tafeln krystallisirende Anilsäure, welche sich unzersetzt destilliren läfst. *Kl.*

Carl Boettinger. Ueber einige Abkömmlinge des Acetessigäthers[1]). — In einer kurzen Mittheilung berichtet Verfasser über noch nicht abgeschlossene Versuche, bei denen er zu dem Gemisch von gleichen Gewichtstheilen Glyoxylsäure und Acetessigester (10 g) concentrirte Schwefelsäure (7 g) in kleiner Menge und unter längerem Stehenlassen innerhalb einiger Tage hinzufügt und hierbei auf Kosten der Glyoxylsäure, die vollständig in flüchtige Substanzen verwandelt wird, zu einem Aether einer Oxyketonsäure gelangt, für welche Verfasser nachstehende Formel annimmt:

$$\begin{matrix}CH_3CO.CH.COOC_2H_5\\>O\\CH_3COCH.COOC_2C_5\end{matrix}$$

Dieser Aether bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel, welches in Wasser ganz unlöslich ist und weder durch Kälte noch aus organischen Lösungsmitteln in festem Zustande erhalten werden konnte. *Tr.*

Ludwig Knorr. Ueber isomere Diacetbernsteinsäureester[2]). — Die Mittheilung enthält die Hauptergebnisse einer später zu veröffentlichenden ausführlichen Untersuchung. Das Studium des Diacetbernsteinsäureesters hat zu der Wahrnehmung geführt, dafs dieser Ester sowohl als Ketoform, als auch als Enolform aufzutreten vermag. Es konnten bis jetzt drei Enolformen (α_1, α_2, α_3), welche wahrscheinlich den Configurationen:

$$\begin{matrix}CH_3.\dot{C}.OH\\C_2H_5O_2C.\dot{C}.\dot{C}.CO_2C_2H_5\\HO.\dot{C}.CH_3\end{matrix}\qquad\begin{matrix}HO.\dot{C}.CH_3\\C_2H_5O_2C.\dot{C}.\dot{C}.CO_2C_2H_5\\CH_3.\dot{C}.OH\end{matrix}\qquad\begin{matrix}CH_3.\dot{C}.OH\\C_2H_5O_2C.\dot{C}.\dot{C}.CO_2C_2H_5\\CH_3.\dot{C}.OH\end{matrix}$$

[1]) Arch. Pharm. **234**, 87—91. — [2]) Ber. **30**, 2387—2389.

entsprechen und die zwei optisch inactiven Ketoformen (β und γ) isolirt werden. Sie zeigen Unterschiede in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeit. Bei chemischen Umsetzungen liefern sie die gleichen Producte. Die Enolformen besitzen schwach sauren Charakter. Sämmtliche fünf Diacetbernsteinsäureester sind im flüssigen Zustande wie in Lösungen unbeständig, indem die Enolformen eine partielle Ketisirung, die Ketoformen eine partielle Enolisirung erleiden, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die ermittelten Verhältnisse sind für das Tautomerieproblem von grofser Bedeutung. *Ht.*

E. Pinerua. Ueber einige Farbenreactionen organischer Säuren, besonders Weinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure[1]). — Eine Lösung von β-Naphtol (0,02 g) in Schwefelsäure (1 ccm) giebt mit Weinsäure eine blaue, beim Erhitzen grün werdende Färbung. Beim Verdünnen mit Wasser geht dieselbe in Rothgelb über. Die durch Citronensäure hervorgerufene blaue Färbung geht nicht in Grün über; die verdünnte Lösung wird fast farblos. Aepfelsäure färbt sich grüngelb, beim Erhitzen mit dem Reagens gelb. Wasserzusatz bewirkt Orangefärbung. Verfasser beschreibt weiter Farbenreactionen des obigen Reagens mit Nitriten und die einer Lösung von Resorcin in Schwefelsäure mit Nitraten und Chloraten. *Bl.*

Ludv. Stahre. Die Erkennung der Citronensäure[2]). — Die Säure wird durch Kaliumpermanganat zu Aceton oxydirt und dieses durch Bromwasser in Bromoform verwandelt. Weinsäure und Aepfelsäure beeinträchtigen etwas den Nachweis. In diesem Falle ist es zweckmäfsiger, das Permanganat zuzusetzen, nachdem schon vorher Bromwasser zugefügt wurde. *Bl.*

William Trevor Lawrence. A Synthesis of Citric Acid[3]). — Es ist dem Verfasser gelungen, eine neue directe Synthese der Citronensäure aufzufinden. Ihr Aethylester entsteht nämlich bei Condensation zwischen Oxalessigester und Bromessigsäureäthylester bei Gegenwart von Zink: $CO_2C_2H_5 . CH_2Br + CO_2C_2H_5 . CH_2 . CO . CO_2C_2H_5 + Zn + H_2O = CO_2C_2H_5 . CH_2 . C(OH)(CH_2 . CO_2C_2H_5) . CO_2C_2H_5 + ZnO + HBr$. Zur Identificirung wurde der Ester in Calciumcitrat übergeführt. Die Ausbeute an Citronensäureester ist gering, indem viele Nebenreactionen stattfinden. *Ht.*

Wilhelm Wislicenus u. Walter Beckh. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Oxalessigester[4]). — Die

---

[1]) Chem. News **75**, 61; vgl. Compt. rend. **124**, 291. — [2]) Nordisk Farmaceutisk Tidskrift **2**, 141; Ref.: Zeitschr. anal. Chem. **36**, 195. — [3]) Chem. Soc. J. **71**, 457—459. — [4]) Ann. Chem. **295**, 339—366.

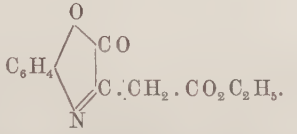
Darstellung und Eigenschaften des Ammoniakoxalessigesters sind bereits beschrieben worden[1]). Zu bemerken ist noch, dafs er mit Chlorbaryumlösung *Baryumoxalessigester*, $(C_8H_{11}O_5)_2Ba$, als ein bei 205° schmelzendes Krystallpulver giebt. Die entschieden salzartigen Eigenschaften des Ammoniakoxalessigesters in wässeriger Lösung zeigen sich auch in der Gefrierpunktserniedrigung, sowie Leitvermögen. Wie Verfasser früher beobachtet haben[1]), condensirt sich der Ammoniakoxalessigester leicht zu einer Verbindung $C_{14}H_{21}NO_9$: $2C_8H_{15}O_5N = C_{14}H_{21}NO_9 + C_2H_6O + NH_3$. Dieselbe geht durch Ansäuern in die von Claisen und Hori[2]) als Aconitoxalestersäure bezeichnete Verbindung über. Nach den Untersuchungen des Verfassers mufs dieser Körper indessen als *Oxalcitronensäurelactonester*:

$$\begin{array}{l} CO{-}O{-}C{<}\begin{matrix}CH_2\,.\,CO_2C_2H_5\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}\\ \quad|\qquad\quad| \\ CO{-}\!\!-\!\!-\!\!-CH\,.\,CO_2C_2H_5 \end{array}$$

angesehen werden und das oben erwähnte Condensationsproduct ist somit als *Ammoniakoxalcitronensäurelactonester* zu bezeichnen. Durch directe Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf 2 Mol. Oxalessigester wurde die *Natriumverbindung* des Oxalcitronensäurelactonesters erhalten: $C_8H_{11}O_5Na + C_8H_{12}O_5 = C_{14}H_{17}O_9Na + C_2H_6O$. Beim Ansäuern fällt der Ester aus. Versetzt man Oxalester in ätherischer Lösung mit Monoäthylamin unter guter Kühlung, so scheidet sich das *Additionsproduct von Aethylamin und Oxalessigester* aus. Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 107°, ist in Wasser leicht löslich, giebt mit Eisenchlorid Rothfärbung und mit Kupfersulfat einen Niederschlag von Kupferoxalessigester. Es wandelt sich beim Aufbewahren, leichter beim Kochen der alkoholischen Lösung, analog dem Ammoniakoxalessigester, in die *Aethylaminverbindung des Oxalcitronensäurelactonesters* um. In ähnlicher Weise wurde unter Anwendung von Diäthylamin der *Diäthylaminoxalessigester* (Schmelzp. 109°) erhalten, welcher, wenn auch weniger leicht, sich zu *Diäthylaminoxalcitronensäurelactonester* (Schmelzp. 126°) condensirt. Oxalessigester und Piperidin vereinigen sich zu *Piperidinoxalessigester*, der bei 74° schmilzt und leicht in *Piperidinoxalcitronensäurelactonester* (Schmelzp. 93°) übergeht. Die tertiären Amine wirken in anderer Weise als die primären und secundären ein. Es entstehen nämlich hierbei keine Additionsproducte, sondern es findet sofort Condensation zu den entsprechenden Oxalcitronensäurelactonestern

[1]) Ber. **28**, 789. — [2]) JB. f. 1891, S. 1733.

statt. Die Versuche wurden mit Trimethylamin, Triäthylamin und Pyridin ausgeführt. Mit Benzylamin vereinigt sich Oxalessigester in normaler Weise. Das Additionsproduct, welches bei 88° schmilzt, ist auch nicht haltbar, verändert sich aber in anderer Weise als die schon erwähnten Additionsproducte. Es findet keine Condensation zu einem Oxalcitronensäurelactonester statt, sondern eine Spaltung, als deren leichtest fafsbares Product Oxalsäuredibenzylamid, $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO.NH.CH_2.C_6H_5$, nachgewiesen werden konnte. Mit o-Amidophenol condensirt sich Oxalessigester zu einer bei 102° schmelzenden Verbindung, $C_{12}H_{11}NO_4$, welche wahrscheinlich das *Lacton* einer *o-Oxyaniloxalessigestersäure* ist:

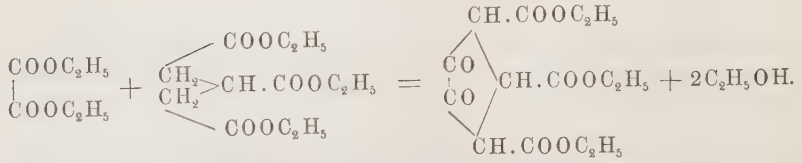


Die Verbindung spaltet sich leicht durch Alkali, wobei o-Amidophenol und Oxalessigestersäure gebildet werden. — Aus den salzartigen Eigenschaften des Ammoniakoxalessigesters und der entsprechenden Aminverbindungen in wässeriger Lösung und aus dem Umstande, dafs die tertiären Basen hier keine Additionsproducte eingehen, ziehen die Verfasser den Schlufs, dafs der Oxalessigester, welcher an der Grenze zwischen den schwächer und stärker sauren Ketonsäureestern steht, bei Ausschlufs von Wasser nur zur Bildung von aldehydammoniakartigen Additionsproducten befähigt ist, dafs diese aber durch Wasser in salzartige Ammoniumverbindungen übergehen, d. h. nach Art der Ammoniumverbindungen dissociiren:

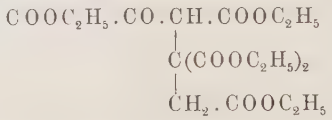
Ht.

Wilhelm Wislicenus u. August Schwanhäuser. Ueber die Synthese ringförmiger Verbindungen mit Oxalsäureester[1]). — Während Oxalester sich nicht mit Bernsteinsäureester zu einer Tetramethylenverbindung condensirt, gelingt es leicht, mit Hülfe des Glutarsäureesters den Diketopentamethylendicarbonsäureester darzustellen[2]). — In ähnlicher Weise haben die Verfasser aus Tricarballylsäureester den *Diketopentamethylentricarbonsäureester* erhalten:

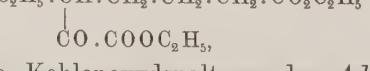
[1]) Ann. Chem. **297**, 98—113. — [2]) Ber. **27**, 965.



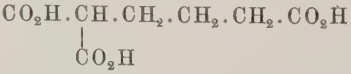
Bei Anwendung des Isallylentetracarbonsäureesters entsteht der gleiche Ester, indem beim Ringschluſs die eine Carboxäthylgruppe verdrängt wird und als Kohlensäureester austritt. Als Nebenproduct bei der Reaction bildet sich *Oxalisallylentetracarbonsäureester*:



Der 1,2-Diketopentamethylen-3,4,5-tricarbonsäureester schmilzt bei 122 bis 123° und läfst sich auch im Vacuum nicht destilliren. Von Alkalien, Soda, Ammoniak und Natriumacetat wird er leicht gelöst. Bei Einwirkung von Natriumäthylat bildet sich sofort die *Dinatriumverbindung*, $C_{18}H_{16}Na_2 + 3^1/_2 H_2O$. Mit Phenylhydrazin entsteht ein *Osazon*, das bei 163 bis 164° schmilzt und mit o-Toluylendiamin ein *Tolazinderivat*, $C_{21}H_{24}N_2O_6$, dessen Schmelzpunkt bei 141 bis 142° liegt. Hierdurch ist der Ester als Diketoverbindung charakterisirt und die Annahme einer lactonartigen Constitution ausgeschlossen. — Die Versuche, aus Oxalester und Adipinsäureester ein Hexamethylenderivat zu erhalten, waren von negativem Erfolg. Bei Anwendung zweier Moleküle Natriumäthylat bildete sich der von Dieckmann[1]) erhaltene *Diketopentamethylencarbonsäureester*, bei Anwendung eines Moleküls entstand *Oxaladipinsäureester*:



aus welchem durch Kohlenoxydspaltung der *Adipincarbonsäureester* und aus diesem die *Adipincarbonsäure*:

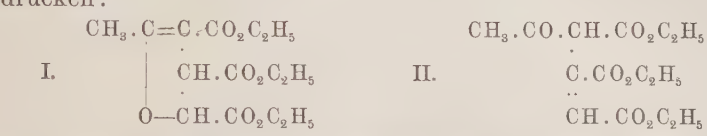


(Schmelzp. 139 bis 140°), gewonnen wird. *Ht.*

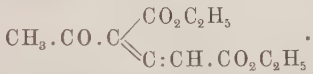
Siegfried Ruhemann. Contributions of the Knowledge of the β-Ketonic Acids. Part III[2]). — Die Ester, welche durch

[1]) Ber. **27**, 102. — [2]) Chem. Soc. J. **71**, 323—329.

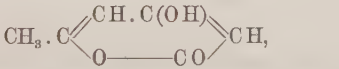
Einwirkung von Chlorfumarsäureester und α-Chlorcrotonsäureester auf die Natriumverbindungen der β-Ketonsäureester gebildet werden, hat Verfasser früher[1]) als hydrirte Furfuranderivate angesprochen. Die Molekularrefraction der Verbindungen entspricht aber nicht dieser Annahme. Die aus Chlorfumarsäureester (auch Chlormaleïnsäureester) und Natriumacetessigester erhaltene Verbindung ist nicht durch Formel I, sondern durch Formel II auszudrücken:



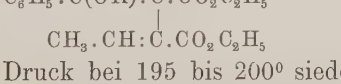
und demnach als *Acetaconitsäureäthylester* zu bezeichnen. Entsprechend müssen die aus Chlorfumarsäureester und Benzoylessigester, sowie aus Chlorcrotonsäureester und Acetessigester erhaltenen Ester constituirt sein und also als *Benzoylaconitsäureäthylester* und *Aceto-β-butylendicarbonsäureester* aufgefafst werden. Die durch Umsetzung zwischen Chlorfumarsäureester und Natriummethylacetessigester unter Essigesterabspaltung entstehende Verbindung ist nicht, wie früher angenommen wurde, Furfurandicarbonsäureester, sondern *Acetoallylendicarbonsäureester*:



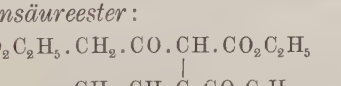
Bei Hydrolyse liefert der Ester eine Säure, die Verfasser als *Oxymethylcumalin*:



ansieht. Die Einwirkung von Chlorcrotonsäureester auf Natriumbenzoylessigester führt zu *Benzoylbutylendicarbonsäureester*:



welcher unter 10 mm Druck bei 195 bis 200° siedet, während der erstgenannte Ester mit Natriumacetondicarbonsäureester den *Malonyl-β-butenyltricarbonsäureester*:



(Siedep. 196 bis 197° unter 10 mm Druck), liefert. Mit wässerigem Ammoniak längere Zeit in Berührung, verwandelt sich

[1]) JB. f. 1896, S. 1684.

der letztgenannte Ester in ein *Diamid*, $C_{11}H_{16}N_2O_5$, das bei 199 bis 200° schmilzt. In der wässerigen Mutterlauge ist eine isomere, bei 165° schmelzende, sowie eine dritte Verbindung, $C_9H_{12}N_2O_5$, die eine Diamidosäure zu sein scheint, vorhanden. *Ht.*

Siegfried Ruhemann und Hemmy. Contributions of the Knowledge of the β-ketonic Acids. Part V [1]). — Bei der Einwirkung von Natriumoxalester auf Chlorfumarsäureester bilden sich zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_8$. Sie müssen als *Anhydroxalaconitsäureester* und *Pyrontricarbonsäureester* angesehen werden:

$$CO_2C_2H_5.C\equiv C.CO_2C_2H_5 \qquad CO_2C_2H_5.C=C.CO_2C_2H_5$$
$$\quad\quad | \quad\quad\quad | \quad\quad\quad\

bisher üblichen Methoden nur schwierig verseifen lassen, verwendet Verfasser zum Verseifen eine alkoholische Lösung von Natriumalkoholat, die er durch Lösen von 11,5 g metallischem Natrium in 1 Liter absolutem Alkohol darstellt und deren Titer jedesmal vor dem Gebrauch durch einen blinden Versuch eingestellt wird. Die Verseifung wird in der Weise ausgeführt, dafs 5 g Wachs im Erlenmeyer'schen Kölbchen mit 20 ccm höher siedendem Benzin gelöst und dann mit genau abgemessenen 25 ccm der Natriumalkoholatlösung eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt werden. Nach der Verseifung wird das überschüssige Natriumalkoholat mit $^1/_2$-normaler Salzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator zurücktitrirt. Die angewandten Büretten müssen mindestens in $^1/_{20}$ ccm getheilt sein, da sonst die Ablesungsfehler die Versuchsresultate beeinflussen können. Verfasser führt Beleganalysen, die er an Mischungen von Bienenwachs mit Paraffin ausgeführt hat, an. *Tr.*

Ferdinand Ulzer. Ueber Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Säure-, Verseifungs- und Jodzahlbestimmung in der Analyse der Fette[1]). — Zur Bestimmung der Säurezahl bei Oelen mit geringer Säurezahl werden 20 bis 30 g in eine Schüttelflasche gebracht, mit ca. 1000 ccm säurefreiem Alkohol überschichtet und unter Zusatz von etwas Phenolphtaleïn und kräftigem Umschütteln mit $^1/_2$- oder $^1/_5$-Normal-Lauge titrirt. Zur Bestimmung der Verseifungszahl werden bei der warmen Verseifung 2 bis 2,5 g mit 25 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Lauge in einem Kolben aus gutem Glase eine halbe Stunde lebhaft gekocht; bei der kalten Verseifung verfährt man nach dem Verfahren von Henriques. Bei der Bestimmung der Jodzahl werden mindestens 100 Proc. Jodüberschufs und sechsstündige Einwirkung gefordert. Die Jodlösung soll nur so lange benutzt werden, als 25 ccm derselben 35 ccm $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung verbrauchen. Im Uebrigen sind die Wolfbauer'schen Cautelen einzuhalten. *Hf.*

J. Lewkowitsch. Beiträge zur Analyse der Fette. VIII. Die Acetylzahl[2]). — Die von Benedict und Ulzer angegebene Methode zur Bestimmung der Menge der hydroxylirten Säuren in den fetten Oelen mittelst Essigsäureanhydrid ist vom Verfasser derart abgeändert worden, dafs man nicht von den Fettsäuren ausgeht, sondern das Fett direct mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid und dann mit Wasser im Kohlensäurestrom kocht.

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4, 299—301; Ref.: Chem. Centr. 69, I, 150. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 26, 503—506.

Die ölige Schicht wird aufgehoben und 2 bis 4 g der Substanz verseift und die Menge der Essigsäure durch den Destillationsprocefs oder den Filtrationsprocefs bestimmt. Als Acetylzahl bezeichnet Verfasser die Anzahl Milligramme Kaliumhydrat, die zur Neutralisation der Essigsäure verbraucht werden, welche bei der Verseifung von 1 g des acetylirten Fettes erhalten wird. Die Zahl betrug für Ricinusöl 146 bis 150, für Baumwollsamenöl 21 bis 25, für Olivenöl 13,5, für Leinöl 7, Thieröl 22, für Crotonöl 41 bis 53, für Cocosnufsöl 57, für Butterfett 45. Für die letztgenannten Fette ist die Bestimmung wegen der flüchtigen Fettsäuren unsicher. *Ht.*

G. Possetto. Ueber einen neuen Apparat zur raschen Bestimmung der Fettsubstanz und der Hehner'schen Zahl[1]). — Der Apparat besteht aus einem 200 ccm fassenden Kölbchen, in dessen Hals ein calibrirtes Aufsatzrohr eingeschliffen ist. Zur Bestimmung der Fettsäuren der Seife bringt man 1 g zerriebene Seife in den Kolben und bestimmt dessen Gewicht genau. Alsdann füllt man den Kolben drei Viertel mit Wasser, löst durch Erwärmen die Seife, giebt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, kühlt ab, setzt das Aufsatzrohr ein und füllt mit Wasser bis zur 0-Marke auf. Hierauf giebt man 30 bis 35 ccm Aether hinzu, schüttelt nach Verschliefsen des Apparates gut durch, läfst klar absitzen und entnimmt mittelst Pipette einen aliquoten Theil der vorher abgemessenen Aetherlösung. Dieser Antheil wird in einem besonderen Gefäfs verdunstet, getrocknet und gewogen. Analog kann die Hehner'sche Zahl bei Fetten ermittelt werden, indem man das Fett im Kölbchen mit alkoholischem Kali verseift und dann analog verfährt. *Tr.*

Rob. Henriques. Ueber kalte Verseifung. IV[2]). — Verfassers Verfahren der kalten Verseifung[3]) hat für chinesisches Wachs v. Cochenhausen, sowie Herbig mit den Resultaten der warmen Verseifung nicht stimmende Zahlen ergeben. Verfasser constatirte vollständige Uebereinstimmung bei einem Muster, bei einem anderen annähernde, die Differenz ist durch die schon früher constatirte Anwesenheit ungesättigter Verbindungen im chinesischen Wachs leicht erklärbar. Verfasser isolirte aus dem Wachs den Cerotinsäurecerylester, dessen kalte Verseifung auf die Formel $C_{52}H_{104}O_2$, nicht aber auf die Brodie'sche, $C_{54}H_{108}O_2$, stimmt. Verfasser weist nach, dafs dem Ester thatsächlich erstere

[1]) Boll. Farm. **36**, 225—228; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1135. — [2]) Zeitschrift angew. Chem. 1897, S. 366—369 u. 398—401. — [3]) JB. f. 1896, S. 2222.

Formel zukommt, indem er für die Cerotinsäure durch Titration und für den Cerylalkohol durch Verseifung des Acetats die Formeln mit 26 Kohlenstoff feststellt. Bezüglich der Wollfette, bei welchen das „Unverseifbare" bei einer neuen Verseifung theilweise weiter verseift wird, hält Verfasser seine Anschauung, dafs es sich hierbei nicht um Verseifung, sondern um Spaltung von ungesättigten Verbindungen handelt, wobei Säuren gebildet werden, fest, trotzdem der einzige aus Wollfett bisher isolirte Körper, das Cholesterin, keine solche Spaltung erleidet. Verf. constatirt jedoch bei reinen, ungesättigten Alkoholen, wie Geraniol, Linalool, Zimmtalkohol, sowie bei neutralen, ungesättigten Substanzen, Saffrol, Anethol, Eugenol, unter den bei der Verseifung innegehaltenen Bedingungen, Spaltung unter Säurebildung und Bildung anderer Spaltungsproducte, wie Benzaldehyd aus Zimmtalkohol (neben Benzoësäure), Anisaldehyd neben Anissäure aus Anethol. Auch aus dem unverseiften Antheil von Lanolin konnten (durch Herstellung der Bisulfitverbindungen) aldehydartige Spaltungsproducte des Lanolins erhalten werden, so dafs die Annahme des Verfassers so gut erwiesen erscheint, als es zur Zeit möglich ist. *Bl.*

Rob. Henriques. Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Verseifungs- und Säurezahlbestimmung[1]). — Die Vorschläge beziehen sich auf Definition der Verseifungs- und der Säurezahl und Ausführung der warmen und der kalten Verseifung für Oele und Wachsarten. *Bl.*

Rudolf Hefelmann. Zur Analyse der Fette. I. Zur einheitlichen Ausführung der Verseifungs- und Säurezahlbestimmung[2]). — Verfasser kritisirt Henriques' Vorschläge und macht eigene zur Herstellung der Normallösungen und Ausführung der Verseifung. *Bl.*

Otto Hehner u. C. A. Mitchell. Ueber Stearinbestimmung in Fetten[3]). — Die Bestimmung des Schmelzpunktes der festen Fettsäuren läfst einen Schlufs auf den Stearinsäuregehalt nicht zu, und selbst dann nur sehr roh, wenn blofs Palmitinsäure daneben vorkommt. Fractionirte Fällung der Säuren mit Baryumacetat, Magnesiumacetat, Bleiacetat führt nur zu einer Anreicherung an Stearinsäure, Behandlung mit Lösungsmittel, wie Eisessig, oder mit einem Gemisch von Eisessig und verdünntem Alkohol ist unbrauchbar. Etwas bessere, aber noch recht ungenaue Resultate

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. Nr. 10; Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 236—241; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 436. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 241—244; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 436—437. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 32—51.

giebt die Behandlung der Fettsäuren mit verdünntem Alkohol, spec. Gew. 0,911, wobei Oelsäure fast völlig gelöst wird, während die Stearinsäure mit einem Theil der Palmitinsäure zurückbleibt und durch Bestimmung des scheinbaren Molekulargewichtes bestimmt werden kann. Verfasser wendeten nun das in der Zuckeranalyse benutzte Verfahren des „Deckens“ auf Fettsäuregemische an, indem sie die durch Verseifung gewonnenen Säuren mit einer bei 0° gesättigten Lösung von reiner Stearinsäure in Methylalkohol in der Wärme lösen und über Nacht im Eisschrank auskrystallisiren lassen, hierauf die Lösung durch eine einfache Filterrohrvorrichtung, ohne zu erwärmen, abziehen und den Rückstand trocknen und wägen. Der Schmelzpunkt des Rückstandes liegt immer über 68° C. Die Resultate bei der Wiedergewinnung von reiner Stearinsäure sind recht genau (5 mg sind als Correctur abzuziehen), Gemische von Stearinsäure, mit selbst mehrfachem Ueberschufs an Palmitinsäure, gaben ebenfalls richtige Zahlen und auch die flüssigen Fettsäuren, Oelsäure etc. stören nicht, so dafs das Verfahren zur Bestimmung der Stearinsäure in den Handelsfetten mit Erfolg anwendbar ist. Verfasser untersuchten Handelsstearine, Schmalz, Schweinefett von den verschiedensten Theilen des Thieres, Schaffett, verschiedene Handelsfette, Stearin, Oleomargarine, Margarine, Pferdenierenfett, Cottonöl, Cacaobutter, Erdnufsöl etc. Verfasser äufsern sich weiter über das Verfahren der Untersuchung der Fette auf Stearinglyceride durch Betrachtung der aus Aether gewonnenen Krystalle und zeigen, dafs nur durch sehr vielfaches Umkrystallisiren die Glyceride der Stearinsäure und Palmitinsäure trennbar sind, in Uebereinstimmung mit Heintz. Versuche zum Nachweis von Stearinsäure in Butter ergaben fast völlige Abwesenheit der freien Säure. In wie weit der Nachweis der Stearinsäure Verfälschungen aufdecken kann, müssen noch weitere Versuche feststellen. Endlich finden die Verfasser, dafs die aus Japanwachs gewonnene „Palmitinsäure“ sich völlig anders verhält wie gewöhnlich und die Abscheidung der Stearinsäure verhindert, so dafs in Gemischen dieser Palmitinsäure mit Stearinsäure letztere nur theilweise wiedergewonnen werden konnte; hierfür fehlt derzeit eine Erklärung. *Bl.*

C. Dormeyer. Die quantitative Bestimmung von Fetten, Seifen und Fettsäuren in thierischen Organen[1]). — Nach Verfasser ist die Methode der Extraction mit kochendem Aether ungenau, da ein beträchtlicher Theil des Fettes in den (pulverisirten)

[1]) Arch. Physiol. 65, 90; Ref.: Chemikerzeit. 21, 12.

Organen zurückgehalten wird, selbst nach Monate langer Extraction. Verfasser unterwirft den Rückstand, nach der Extraction, der peptischen Verdauung, wobei Fett nicht angegriffen wird, und extrahirt dann nochmals mit Aether. *Bl.*

F. u. J. Jean. Bestimmung von Neutralfett in den technischen Fettsäuren[1]). — Das Verfahren dient zur Controle des Verseifungsganges in Stearinfabriken und ist schärfer als das bisher übliche. Die Fettsäuren werden zunächst durch Waschen mit heifsem Wasser im Scheidetrichter vollständig von wasserlöslichen Säuren befreit und bei 100° getrocknet. 5 g der trockenen Säuren werden mit alkoholischem Kali titrirt, andererseits werden 20 bis 25 g verseift und nach Abscheidung der Fettsäuren aus der Seife und Entfernung der wasserlöslichen durch heifses Wasser die unlöslichen Säuren getrocknet. 5 g derselben werden titrirt. Die Differenz der beiden Titrationen giebt den Kaliwerth des Neutralfettes an. Sind durch Schwefelsäure verseifte Producte zu prüfen, so sind die in denselben vorhandenen wasserlöslichen, sulfurirten Säuren und Goudronsubstanzen zu berücksichtigen. In diesem Falle werden 10 g wie oben mit heifsem Wasser gewaschen, das Waschwasser wird mit einem Gemisch von Aether und Petroläther ausgeschüttelt, dessen Verdunstungsrückstand giebt die löslichen Fettsäuren. Die gewaschenen, unlöslichen werden in Alkohol gelöst, mit Aetznatron genau neutralisirt, mit Quarzpulver und Asbest gemischt, eingetrocknet, im *Soxhlet* mit Aether, dann mit einem Gemisch von Aether und Petroläther extrahirt. Das erhaltene Extract *A* ist Neutralfett + Goudron. Dieses Gemisch wird nach der Wägung verseift und das Goudron aus der Seifenlösung durch Aether-Petroläther ausgezogen. Die Differenz gegen *A* = Neutralfett. *Bl.*

R. Zaloziecki. Ueber das Volum der in den Fetten enthaltenen Fettsäuren als analytisches Untersuchungsmittel[2]). — Da das in gleichen Gewichtstheilen verschiedener Fette enthaltene Volum Fettsäuren sowohl wegen des ungleichen Molekulargewichtes, als wegen der verschiedenen Dichte der Fettsäuren variiren mufs, läfst sich aus dem Fettsäurevolum möglicher Weise ein Rückschlufs ziehen. Verfasser verseift genau 10 g filtrirtes, getrocknetes Fett mit alkoholischem Kali, verjagt den Alkohol und bringt die Seife mittelst heifsem Wasser in ein 200 ccm fassendes

---

[1]) Rev. intern. falsif. **10**, 24—25; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 440—441; Ref.: Deutsche Chemikerzeit. **12**, 4. — [2]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **4**, 119—121; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1263.

Mefskölbchen, dessen langer Hals eine 15 ccm umfassende, in 0,1 getheilte Scala trägt. Nach Zusatz von 25 ccm vorgewärmter, verdünnter Schwefelsäure zur Zerlegung der Seife wird warmes Wasser bis über den untersten Theilstrich zugefügt und in einem auf 80° geheizten Bade das Volum der klar abgeschiedenen Fettsäuren abgelesen. Statt dessen kann auch das Fett mit einem bekannten Volum Lösungsmittel gelöst und vom Gesammtvolum das erstere abgezogen werden. 10 g Margarine gaben 11,5 ccm Fettsäuren, Talg 11,6, Butter 10,8 ccm. *Bl.*

Wm. Bromwell und Joseph L. Meyer. Die Temperaturerhöhung bei der Einwirkung von Brom auf Fette und Oele[1]). — Diese Temperaturerhöhung ist nach Versuchen der Verfasser eine sehr verschiedene und wird zur Identification der verschiedenen Fette und zur Beurtheilung ihrer Reinheit vorgeschlagen. Die Mischung wird in einem Reagensglase mit einem sehr empfindlichen Thermometer ausgeführt und gleichzeitig die Temperaturerhöhung an diesem beobachtet. Um die Einflüsse allzu schneller Wärmestrahlung und zu Täuschung Veranlassung gebender Abkühlung zu vermeiden, kommt das Reagensglas in ein Becherglas, das schichtenweise mit Magnesia usta und Baumwolle gefüllt ist. Zur Vermeidung von zu heftiger Reaction wird das Oel mit Chloroform im Verhältnifs 30 : 6, das Brom mit Chloroform im Verhältnifs 4 : 1 verdünnt. Man giebt je 5 ccm der beiden Lösungen, die dieselbe Temperatur zeigen müssen, zusammen und mifst die Temperaturerhöhung. Dieselbe wurde gefunden an verschiedenen Oelen:

Ol. Amygdalarum	20,25°
„ Lini, je nach Qualität	30 bis 33°
„ Olivarum, je nach Qualität	20 „ 23°
„ Sesami, je nach Qualität	23 „ 23,9°
„ Cacao	8,75°
Butyrum	9,5°
Cetaceum	22,1°

Tr.

Otto Hehner. Die Bromabsorption von Fetten und Oelen, gravimetrisch und thermisch gemessen[2]). — Gegenüber den abweichenden Resultaten von Lewkowitsch[3]), der speciell bei Leinsamenöl nur den zehnten Theil der Bromabsorption beobachtet hatte, wie Verfasser, hält dieser seine früheren Angaben vollinhaltlich aufrecht, und zwar sowohl die constante Beziehung zwischen der absorbirten Brommenge und der v. Hübl'schen Jod-

[1]) Amer. J. of Pharm. 1897, S. 145; Ref.: Pharm. Centr.-H. **38**, 604. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 87—89. — [3]) JB. f. 1896, S. 2225.

zahl, als auch die Beziehung der bei der Absorption eintretenden Temperaturerhöhung zur Jodzahl. 1° C. = 5,5 Proc. Jod nach v. Hübl. *Bl.*

J. H. B. Jenkins. Hehner's Bromprobe für Oele[1]). — Bei Rüböl, rohem und gekochtem Leinöl und Ricinusöl fand Verfasser die v. Hübl'sche Jodzahl, die Bromzahl und die Temperatursteigerung proportional. Letztere geht mit der Jodzahl proportional, auch bei Olivenöl, Klauenöl, Robbenthran. Bei japanischem Holzöl ist die Temperaturerhöhung zu gering, die daraus gewonnenen Fettsäuren verhalten sich normal. Geblasenes Rüböl und Baumwollsamenöl geben eine zu grofse Temperatursteigerung mit Brom. *Bl.*

L. Archbutt. Ueber Hehner's Probe durch Erhitzung der Oele mit Brom[2]). — Verfasser benutzt zur Ausführung der von ihm sehr empfohlenen Probe einen Cylinder mit Vacuummantel. Für jedes Oel und jeden Apparat ist der Reductionsfactor auf die Jodzahl besonders festzustellen. *Bl.*

Rob. Henriques. Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Jodzahlbestimmung[3]). — Die Reactionsdauer soll 24 Stunden betragen, der Jodüberschufs 60 Proc., so dafs die ursprünglich ca. $^1/_5$-normale Jodmischung nicht unter $^1/_8$-normal sinkt. Es wird Schutz vor Licht gefordert. Der Titer der Jodlösung soll durch Blindversuch ermittelt, und es sollen stets zwei Parallelbestimmungen ausgeführt werden. Mit der Waller'schen Modification hat Verfasser bei Glyceriden und Wachsarten, im Gegensatz zu K. Dieterich, ziemlich gleiche Zahlen wie mit dem v. Hübl-schen Originalverfahren erhalten. Künftig sollen Jodzahlen nach diesem Verfahren mit [*H*], nach dem modificirten mit [*W*] bezeichnet werden. Verfasser bringt schliefslich die Jodzahlen einiger seltener analysirter Oele: Tungöl, Capoköl, Kürbissamenöl und Alapurin. *Bl.*

R. Pelgry. Der Waller'sche Jodüberträger zur Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl[4]). — Die Waller'sche Lösung zeichnet sich vor der Hübl'schen durch gröfsere Haltbarkeit aus, so dafs sie viele Monate aufbewahrt werden kann, ohne ihren Titer zu verändern. Waller giebt zu 500 ccm der Hübl'schen Jodlösung 25 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19. Nach Dieterich soll man mit der Waller'schen Lösung nur manchmal Resultate er-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 193—195. — [2]) Daselbst, S. 309—311. — [3]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **4**, 80—82; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 887—888. — [4]) Mitth. Techn. Vers.-A. Berlin **14**, 316—320; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 722.

halten, die mit denen nach dem Hübl'schen Verfahren gewonnenen übereinstimmen, zuweilen sind die Werthe höher, zuweilen niedriger. Die Resultate, die Verfasser mit Oelen mit hohen Jodzahlen erhalten hat, stehen im Widerspruch mit den Angaben von Dieterich und bestätigen die Angaben Waller's, in keinem Falle wurden so wesentliche Unterschiede gefunden, wie sie Dieterich angegeben hat. Die Versuchsdauer ist allerdings von wesentlichem Einfluſs; so lieferte beispielsweise ein Harzöl und ein thranartiges Product bei zweistündiger Einwirkung nach Waller wesentlich niedrigere Werthe, als nach 24stündiger Einwirkung oder nach zweistündiger Einwirkung der Hübl'schen Lösung. Vielleicht erklären sich hieraus die abweichenden Resultate von Dieterich. *Tr.*

Karl Dieterich. Ueber die v. Hübl'sche und Waller'sche Jodadditionsmethode [1]). — Verfasser nimmt Bezug auf die Arbeit von Pelgry und entscheidet sich für die Waller'sche Modification, indem er Belegmaterial ankündigt. Die schlechte Uebereinstimmung beider Methoden bei Harzölen sucht Verfasser in einer Verfälschung des Harzöles mit Kolophonium, da Harze, wie bekannt, sehr unsichere Jodzahlen liefern. *Tr.*

Georges Halphen. Charakteristische Reaction des Baumwollsamenöles [2]). — Gleiche Volumina Oel, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, der 1 Proc. Schwefel enthält, werden in kochender Kochsalzlösung erhitzt. Bei Anwesenheit von Baumwollsamenöl entsteht eine orange bis rothe Färbung. Verfasser hatte früher die Rothfärbung bei den Zinksalzen der flüssigen Säuren des Baumwollsamenöles gefunden, doch ist das Zink ganz unwesentlich. *Bl.*

A. Bilteryst. Bestimmung von Fett in Oelkuchen mittelst Kohlenstofftetrachlorid [3]). — Die Abhandlung behandelt Details der Fettextraction mit Chlorkohlenstoff mittelst Extractionsapparat und auf kaltem Wege. *Bl.*

A. Emmerling. Ueber die Ermittelung des Gehaltes der Futtermittel an freier und flüchtiger Fettsäure [4]). — 10 g ungetrocknetes Futtermittel werden mit Aether behandelt, ein aliquoter Theil der Lösung mit Barytwasser oder verdünnter Natronlauge geschüttelt, wobei angeblich, ohne jede Verseifung, die freien

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **4**, 94—95; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1078. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] **6**, 390—392; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 1161. — [3]) Bull. ass. Belg. chim. [11] **10**, 406—410; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. **16**, 565. — [4]) Landw. Vers.-Stat. **49**, 44—56.

Fettsäuren entzogen werden. Die alkalische Lösung wird nach Reichert-Wollny mit Schwefelsäure destillirt und das Destillat titrirt. Verfasser legt weiter ausführlich seine Ansicht dar, dafs freier Fettsäure ein geringerer Nährwerth zukommt, als der veresterten. In den Ausführungen Emmerling's äufsert Klien[1]), dafs die Acidität der Futtermittel von gröfserem schädlichem Einflufs auf die Producte, Milch und Butter, sei. Pfeiffer[2]) hält die freien Fettsäuren hingegen für mindest gleich günstig zur Ernährung, wie die Glyceride. *Bl.*

K. Müller. Weitere Erfahrungen bei Fettbestimmungen im Melassefutter[3]). — In der neunten Hauptversammlung des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reich spricht sich Verfasser zu Gunsten der Anwendbarkeit seines Verfahrens zur Fettbestimmung im Melassefutter, auch auf Gemische von Melasse mit Kokosmehl, Erdnufsmehl, Klebermehl und Trockenschnitzel, aus. Gegen die Ausführungen des Redners sprechen H. Schultze und Emmerling. (Das Verfahren besteht in dem vorherigen Wegwaschen der Melasse und Extraction des Rückstandes.) *Bl.*

Desruelles[4]) giebt ein *„vervollkommnetes" Verfahren der Reinigung von Fetten durch Elektricität* an. Durch die Fettmasse geht ein Strom zwischen Anoden, die durch die freien Säuren des Oeles angreifbar sind, und zwischen unangreifbaren Kathoden über. Die Anoden können aus Magnesium, Zink oder Eisen, die Kathoden aus Aluminium oder Kohle bestehen. Um den Widerstand möglichst zu verringern, nimmt man viele Elektroden mit grofser Oberfläche. *Ps.*

J. Alfred Mjoën. Zur Aetiologie des Ranzigwerdens der Fette[5]). — Verfasser hat pflanzliche und thierische Fette der Einwirkung eines Luftstromes ausgesetzt, wobei den Factoren, die das Ranzigwerden eventuell bedingen können (Feuchtigkeit, Wärme, Licht, Kohlensäure, Bacterien), Rechnung getragen wurde, und hat diese Versuchsergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. So färbt sich Butter, dem Sonnenlicht ausgesetzt, sehr gelb, während sie bei Ausschlufs von Licht durch Luft weifs wird, ferner übt die Temperatur einen grofsen Einflufs auf die Zersetzung aus. Leberthran verhält sich im Allgemeinen der Butter gleich. Thrane, die man einige Wochen einem Luftstrom aussetzt, werden dick

[1]) Landw. Vers.-Stat. **49**, 55. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 26—28. — [4]) Franz. Pat. Nr. 251363 vom 31. October 1895; Monit. scientif. [4] 10, Brevets, 193. — [5]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 195—203; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 526—527.

und färben sich, während der vor dem Licht geschützte Thran seine Farbe nicht verändert, in der Wärme (45°) aber dunkelbraun wird. Olivenöl, wochenlang mit Luft behandelt, zeigt keine Veränderung. Das Licht spielt zwar bei der Oxydation der Fette nach Versuchen des Verfassers eine grofse Rolle, ist jedoch nicht unbedingt nöthig. Durch Bacterien werden frische Fette nicht zersetzt. *Tr.*

Ed. Spaeth. Beiträge zur Kenntnifs des Ranzigwerdens der Fette[1]). — Verfasser stellt die Ergebnisse der bisherigen Forschung auf diesem Gebiete mit den Resultaten seiner älteren[2]) und jetzigen Untersuchung zusammen. Von den ungemein zahlreichen berücksichtigten Arbeiten sei hier in erster Linie auf die von Groeger[3]), Duclaux, Ritsert[4]), Bondzynski und Rufi[5]), A. Thum[6]), Fahrion[7]) hingewiesen. Die Hauptresultate stellt Verfasser selbst folgendermafsen zusammen: 1. Beim Ranzigwerden der Fette, welches als ein Oxydationsvorgang, verursacht vor Allem durch die Einwirkung des Lichtes und des atmosphärischen Sauerstoffs, aufzufassen ist, werden zunächst die ungesättigten Fettsäuren (Oelsäure), unter hauptsächlicher Bildung von Säuren mit niedrigem Molekulargewichte, angegriffen; ferner entstehen auch aldehydartige Körper und Oxyfettsäuren. — 2. Mit dem Fortschreiten der Oxydation und der Bildung der freien Säuren erfahren die flüchtigen Säuren eine sehr starke Vermehrung. — 3. An den entstehenden freien Fettsäuren nehmen sämmtliche Säuren Antheil. — 4. Mit der Zunahme der Oxydation der Fette nimmt das Absorptionsvermögen der Fette sowohl, als der daraus hergestellten flüssigen Antheile der Fettsäuren für Jod (die Jodzahl) entsprechend ab, welche Abnahme durch Oxydation und Zersetzung der ungesättigten Fettsäuren und durch eine Polymerisirung derselben bewirkt wird; derartige oxydirte Fette zeigen eine wesentlich höhere Ablenkung im Refractometer als normale Fette. Die Erhöhung der Ablenkung ist jedenfalls auf die Polymerisation der ungesättigten Fettsäuren zurückzuführen. — 5. Ranzig gewordene Fette zeigen im Allgemeinen einen höheren Schmelzpunkt als frische. *Bl.*

Julius Pohl. Ueber den oxydativen Abbau der Fettkörper im thierischen Organismus[8]). — Julius Pohl wollte den oxydativen Abbau der Fettkörper im thierischen Organismus studiren,

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **35**, 471—493. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. **1**, 344. — [3]) JB. f. 1890, S. 1508. — [4]) Daselbst, S. 2263. — [5]) Daselbst, S. 2564. — [6]) Daselbst, S. 2857. — [7]) Chemikerzeit. **17**, 434, 884; Zeitschr. angew. Chem. 1892, S. 171. — [8]) Chem. Centr. **68**, II, 388—389; Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**, 413—425.

da aber die oxydativen Vorgänge der unmittelbaren Beobachtung fast unzugänglich sind, so hat er die Thiere mit den technisch möglichen Zwischenproducten, welche bei Oxydation der Körper der Fettreihe entstehen, gefüttert und gefunden, dafs Oxalsäure unverändert ausgeschieden wird. Glycolsäure und Glyoxylsäure werden dagegen zum grofsen Theil zerstört. Aethylenglycol wird unter Bildung von Oxalsäure oxydirt. Malonsäure, Tartronsäure, Monoxalsäure, Glycerinsäure werden verbrannt. Weinsäure wird zum beträchtlichen Theil im Harn unverändert ausgeschieden, Erythrit-, Zucker-, Bernstein- und Aepfelsäure wurden im Organismus vollständig verbrannt. *Wr.*

M. Kumagawa u. G. Kaneda. Zur Frage der Fettbildung aus Eiweifs im Thierkörper[1]). — Um die Streitfrage entscheiden zu können, ob die Fettbildung aus Eiweifs im Thierkörper stattfinden kann, haben M. Kumagawa und G. Kaneda zwei Hunde desselben Wurfes 24 Tage hungern lassen; dann haben sie einen Hund getödtet und dessen Fett durch Extraction bestimmt. Der andere Hund wurde 50 Tage lang mit dem analysirten Fleische gefüttert. Beim zweiten Hunde wurden Eiweifs- und Fettansatz bestimmt. Kumagawa und Kaneda schliefsen aus ihren Untersuchungen, dafs der Thierkörper nicht im Stande ist, aus Eiweifs Fett zu bilden, und dafs bei Gegenwart von so viel Eiweifs in der Nahrung, dafs durch dieses das Bedürfnifs überschritten wird, das mit der Nahrung aufgenommene Fett und Kohlehydrat fast vollständig als Fett angesetzt wird. *Wr.*

Carl Amthor und Julius Zink. Beitrag zur Chemie der Thierfette[2]). — Verfasser untersuchen das Fett der meisten Thiere des Waldes und Feldes, vom Elch bis zum Iltis und vom Staar bis zur Wildkatze. *Bl.*

E. Bogdanow. Ueber die Fette des Fleisches[3]). — E. Bogdanow hat verschiedene Portionen des durch fractionirte Extraction des Fleisches gewonnenen Fettes untersucht und gefunden, dafs zwei Fette im Fleische anzunehmen sind. Das schwer extrahirbare Fett enthält relativ grofse Mengen flüchtiger Fettsäuren und ähnelt dem Butterfett. Mikroskopische Untersuchung spricht dafür, dafs dieses Fett im Muskelplasma vorhanden ist. *Wr.*

C. A. Mitchell. Zusammensetzung des Menschenfettes[4]). —

---

[1]) Chem. Centr. 67, I, 719; Mitth. a. d. medic. Facult. d. kais. japan. Univ. Tokio 3, I, 11. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 1—17. — [3]) Chem. Centr. 67, II, 1121—1122; Pflüger's Arch. 65, 81—83. — [4]) Analyst 21, 171—173.

Verfasser hat Menschenfett aus Aether umkrystallisirt und folgende Zahlen erhalten: Spec. Gew. — 0,9033, Schmelzp. — 17,5°, Erstarrungsp. — 15,0°, Verseifungszahl — 195, Verseifungszahläquivalent — 287, Reichert-Meifsl'sche Zahl — 0,6, Säurezahl — 6,3, Br-Erhitzungswerth — 11,3°, Br-Jodwerth 11,3 × 5,5 — 62,15, v. Hübl'sche Jodzahl — 61,5. Die abgespaltenen Fettsäuren gaben folgende Zahlen: Schmelzp. — 35,5°, Erstarrungsp. — 30,5°, Jodzahl — 64, Jodzahl der flüssigen Fettsäuren — 92,1, Jodzahl der festen Fettsäuren — 37. Mitchell hat aus den Fettsäuren 50,2 Proc. feste Säuren und 49,8 Proc. flüssige Säuren erhalten. Mit dem Bleiacetat wurden Säuren niedergeschlagen, die bei 35,5° schmelzen, und im Filtrat sind Säuren geblieben, die bei 15° schmelzen. Die flüssigen Säuren bestehen wahrscheinlich vorwiegend aus Oelsäure und einer kleinen Menge einer noch mehr ungesättigten Säure, vielleicht Linolsäure. Aufser Palmitinsäure können nur geringe Mengen Stearinsäure und Myristinsäure vorliegen. *Wr.*

Elly Bogdanow. Neue Methode der Fettbestimmung in thierischen Substanzen [1]). (Vorläufige Mittheilung.) — Fleisch giebt auch bei wochenlanger Extraction mit Aether nicht so viel ätherlösliche Substanzen, wie bei der Behandlung mit kochendem Alkohol. So ergab anhaltende Extraction mit Aether allein in getrocknetem und pulverisirtem Fleisch nur 6,65 Proc., Extraction mit Alkohol und Aether 11,49 bezw. 12,8 Proc. ätherlösliche Substanzen. Verfasser nimmt an, dafs im Fleisch ätherlösliche Substanzen mit in Aether schwer, in Alkohol leicht löslichen eng gemischt sind. Auch in vegetabilischen Substanzen sind die ätherlöslichen Stoffe durch Aether allein nicht völlig extrahirbar. Die Verdauungsmethode Dormeyer's wird sich dem zufolge auch vereinfachen lassen. *Rh.*

v. Raumer. Untersuchung und Beurtheilung von amerikanischen Schweinefetten [2]). — Aus der sehr umfangreichen und sorgfältigen Untersuchung können hier nur die Schlufsresultate hervorgehoben werden. Die physikalischen Methoden der Untersuchung, als: Erstarrungsform der Oberfläche, Krystallisationsformen, Refractometerzahlen, sowie die qualitativen Proben nach Bechi und nach Welmanns, und die Salpetersäureprobe geben zwar Anhaltspunkte für die Beurtheilung von Schweineschmalz, sind aber niemals als ausschlaggebend zu betrachten. Als einzig

[1]) Pflüger's Arch. 68, 431—433; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 918—919. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 210—215 u. 247—255.

sichere Methode zur Beurtheilung sind die directen Jodzahlen, in Verbindung mit den Oelsäurejodzahlen, zu betrachten; für erstere ist als obere Grenze 66, für letztere 104 zu setzen. Durch diese Grenzwerthe ist auf die amerikanischen Schweineschmalze in weitgehender Weise Rücksicht genommen. Für die Bestimmung der Oelsäurejodzahlen haben die Verfasser eine Methode ausgearbeitet und ausführlich beschrieben, die auch in der Hand verschiedener Analytiker stimmende Zahlen liefert. Wegen derselben mufs auf das Original verwiesen werden. *Bl.*

M. Dennstedt u. F. Voigtländer. Ueber Zusammensetzung und Beurtheilung des amerikanischen Schweineschmalzes[1]). — Gelegentlich eines Gerichtsverfahrens erhielt Verfasser eine gröfsere Zahl in Büchsen verlötheter Proben der verschiedenen Fettgewebe amerikanischer Schweine, die unter directer Aufsicht des deutschen Consulates in Chicago entnommen worden waren. Die Untersuchung des vom Verfasser aus den Geweben selbst ausgelassenen, also sicher unverfälschten Schmalzes ergab das Resultat, dafs das amerikanische Schweineschmalz thatsächlich von dem deutschen Schweineschmalz so verschieden ist, dafs sämmtliche bekannte Methoden (die übrigens auch für die Beurtheilung deutschen Schmalzes erheblich unsichere Resultate geben) für die Beurtheilung des amerikanischen Schweineschmalzes fast vollkommen versagen. Die Einzelheiten der sehr eingehenden Arbeit mögen im Original nachgelesen werden. *Bl.*

George F. Tennille. Die Bestimmung des festen Fettes in Schmalzgemischen[2]). — Verfasser beschäftigt sich mit dem von Wainwright vorgeschlagenen Verfahren[3]) (Abpressen). Dieses giebt wohl zuweilen zufriedenstellende Resultate, doch fand Verfasser bei einer grofsen Anzahl Proben, die alle genau 20 Proc. festes Fett (Oleostearin) neben 80 Proc. Baumwollsamenöl enthielten, bei Bestimmungen nach Wainwright, zwischen 13 und 28 Proc. festes Fett, obgleich er über die vorgeschriebenen Bedingungen durch genaues Einhalten der Temperatur und durch 24stündiges Stehenlassen vor dem Pressen noch hinaus ging. Die Abweichungen erklären sich aus der verschiedenen Natur der Handels-Oleostearine und des Baumwollsamenöles; dieses wird keineswegs immer für die gleiche Temperatur mit Oleostearin gesättigt sein. *Bl.*

M. Balló. Der Nachweis von Talg im Schweinefett[4]). —

---

[1]) Chemikerzeit. **21**, 323—326. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 51—54. — [3]) JB. f. 1896, S. 2221. — [4]) Zeitschr. Nahrungsm. **11**, 193—197.

Nach Verfassers Erfahrungen läfst sich der Nachweis von Talg im Schweinefett weder auf die Resultate der Bestimmung der Jodzahl, noch des Schmelzpunktes, noch des specifischen Gewichtes gründen. Bei Bestimmungen des specifischen Gewichtes wurde gefunden, dafs Talg beim Erstarren rissig wurde und beträchtliche Mengen Luft entweichen liefs (was bei Schweinefett nicht der Fall ist), wenn er zunächst nach dem Erstarren mit Wasser überschichtet und dann mittelst Chloroform gelöst wurde. Es wurde ein Apparat construirt, der das entweichende Gas zu messen gestattete, und es zeigte sich, dafs unter gewissen Bedingungen, wenn nämlich das Fett erst ca. zwei Stunden bei Zimmertemperatur gelassen, dann in Eis gestellt wurde, schon sehr geringe Mengen Talg, jedenfalls aber Verunreinigung, mit mehr als 9 Proc. durch die entweichende Luft nachgewiesen werden konnten. Obgleich die Luftmenge im Allgemeinen der Verunreinigung proportional ist, mufs doch zunächst von einer Verwerthung für quantitative Zwecke abgesehen werden, da bei einigen Versuchen die Proportionalität nicht vorhanden war. *Bl.*

Willy Meyer. Zur Beurtheilung der Jodzahl im Schweinefett[1]). — Untersuchungen ergaben Schwankungen in der Jodzahl von 54,9 bis 65,0, im Mittel von 34 Untersuchungen 59,4. Selbst bereitete Fette ergaben für Schmeerfett die Jodzahl 47,5, für Darmfett 49,8 und für Rückenfett 58,4. Unter Berücksichtigung anderweitiger Untersuchungsergebnisse kann man für reines Schmalz Schwankungen in der Jodzahl von 46,0 bis 65,5 annehmen. *Hf.*

Pericle Torelli. Analytische Winke über die Verfälschungen des Leberthrans vom Laberdan[2]). — Leberthran wird sehr häufig mit dem Leberthran anderer Fische, auch mit dem des Meerkalbes, der geringere therapeutische Wirkung besitzt, verfälscht, zuweilen auch behufs Verfälschung mit Jod oder Jodiden versetzt. Für die verschiedenen Thrane, mit denen Leberthran verfälscht sein kann, giebt Verfasser Reactionen mit Schwefelsäure, mit Salpetersäure und mit Lackmus an. Zusatz von Jod oder Jodiden wird erkannt, wenn man das Oel mit Wasser oder Alkohol schüttelt und dann die wässerige oder alkoholische Lösung prüft. Zugesetzte Jodide verflüchtigen sich auch beim Veraschen des Oeles, während das organisch gebundene Jod im Rückstande verbleibt. *Tr.*

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 134—135. — [2]) Boll. chim. farm. **36**, 417—418; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 504.

Moritz Kitt. Zur Kenntnifs des Eieröles[1]). — Verfasser bestimmte an Eieröl, das er in einer Ausbeute von 19 Proc. aus gekochtem, getrocknetem Eigelb gewann, alle Daten der modernen Fettanalyse; aus denselben berechnet er die quantitative Zusammensetzung desselben zu 81,3 Proc. Oleïn, 16,4 Proc. Glyceriden fester Fettsäuren, 1,5 Proc. Cholesterin und 0,2 Proc. Lecithin (aus dem Phosphor) neben geringen Mengen eines orangegelben Farbstoffs. Die frei gemachten Fettsäuren bestehen aus 81,8 Proc. Oelsäure, 9,6 Proc. Palmitinsäure, 0,6 Proc. Stearinsäure, 6,4 Proc. Oxysäure (als Oxystearinsäure berechnet) neben 1,6 Proc. Cholesterin. *Bl.*

L. F. Kebler. Analyse du blanc de baleine[2]). — Im Mittel von 12 Untersuchungen ergiebt sich:

Schmelzpunkt	43 bis 45°
Gefrierpunkt	42 „ 44,5°
Säuregehalt	0,09 bis 0,47
Verseifungszahl	124,8 bis 136,31
Specifisches Gewicht bei 98 bis 99°	0,8082 bis 0,8160
„ „ „ 15° (in Alkohol)	0,8960 „ 0,9103

Hf.

Hermann Poole. Bestimmung von Fett und Caseïn in Fäces[3]). — Die Extraction der getrockneten Fäces mit Aether bringt auch Cholesterin in Lösung. Deshalb wird der Aetherrückstand verseift, das Cholesterin aus der Seifenlösung durch Aether entfernt und nun erst die Fettsäure aus der Seife abgeschieden und gewogen. Der nach Extraction der Fäces mit Aether, Wasser und Alkohol hinterbleibende Rückstand enthält neben Caseïn andere stickstoffhaltige Bestandtheile. Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure bei 50° wird das Caseïn in Lösung gebracht, während Epithel etc. zurückbleiben. Das halbe Filtrat wird eingedampft und das Caseïn aus dem nach Kjeldahl bestimmten Stickstoffgehalt berechnet. *Bl.*

A. Forster u. R. Richelmann. Ueber den Nachweis von Cholesterin resp. Phytosterin in Fetten[4]). — 50 g werden zweimal mit je 75 ccm 95 proc. Alkohol unter Schütteln ausgekocht, nach dem Erkalten wird von dem erstarrten Fettrückstand abgegossen, die Lösung mit 15 ccm 50 proc. Aetznatron auf ein Viertel eingeengt, dann vorsichtig fast zur Trockne gebracht und mit Aether ausgezogen. Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung,

---

[1]) Chemikerzeit. **21**, 303–304. — [2]) Rev. intern. falsif. **10**, 208—209. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 877—881. — [4]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 10—12; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 563.

der aus etwas Seife und dem unverseifbaren Antheil besteht, wird mit wenig Aether behandelt, die Lösung wieder verdunstet und der Rückstand aus 95proc. Alkohol umkrystallisirt; er ist nun genügend rein zur mikroskopischen Untersuchung. Cholesterin bildet dünne, rhombische Tafeln, Phytosterin stern- oder büschelförmig angeordnete, breite Nadeln. Bei unverdächtigem Schweinefett haben Verfasser Cholesterinkrystalle erhalten, deren Aussehen zu Zweifeln Anlafs gab. *Bl.*

Ch. Cloëz. Sur la cholestérine[1]). — Wenn man beim Bromiren von Cholesterin in einer Schwefelkohlenstofflösung nur die Hälfte der nöthigen Bromlösung zufügt, so entsteht ein voluminöser krystallinischer Niederschlag, welcher sich bei dem weiteren Zusatze von Brom wieder löst. Dieser Niederschlag stellt eine Verbindung von der elementaren Zusammensetzung $C_{26}H_{14}OBr$ dar. Es ist eine molekulare Verbindung des Dibromids mit dem Cholesterin, $C_{26}H_{44}OBr_2 + C_{26}H_{44}O$, und läfst sich durch das Zusammengiefsen der im Schwefelkohlenstoff gelösten äquivalenten Mengen des Cholesterins und des Dibromids synthetisch darstellen. Die erhaltenen Nadeln schmelzen bei 112° unter Zersetzung, sie lösen sich in Chloroform, Aether und Benzol leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol noch schwieriger. *Wr.*

P. A. Lidoff. Ueber den Stickstoffgehalt des Wollschweifses[2]). — Verfasser fand, dafs der Gehalt von Wollfett an Stickstoff 1,5 bis 3 Proc. beträgt. Wenn Wollfett mit alkoholischem Kali verseift und das Product in Alkohol gegossen wird, so scheidet sich ein Niederschlag ab, der wesentlich aus Cholesterin besteht; das Filtrat giebt nach dem Abdestilliren des Alkohols einen gelben, salbenartigen Körper mit 11,8 Proc. Stickstoff. *Br.*

J. Lifschütz. Zur Wollfettanalyse[3]). — Bezugnehmend auf die Arbeit von E. v. Cochenhausen[4]) weist Verfasser darauf hin, dafs die Behandlung des Wollfettes mit alkoholischem Kali tiefgreifende Umwandlungen bedingt. *Tr.*

Rob. Henriques. Die Verwerthung der Jodzahl in der Analyse des Wollfettes von W. Herbig[5]). — Verfasser kritisirt Herbig's[6]) Vorgehen, die Dauer der Jodeinwirkung bei Bestimmung der Jodzahl des Cholesterins auf zehn Stunden zu begrenzen, obgleich noch weitere Addition stattfindet, was offenbar den Zweck

---

[1]) Compt. rend. **124**, 864—866. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 214; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 445. — [3]) Dingl. pol. J. **304**, 72. — [4]) JB. f. 1896, S. 825. — [5]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **3**, 245—248; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 267. — [6]) JB. f. 1896, S. 2234.

hat, die „theoretische Zahl“ zu erhalten. Hingegen läfst Herbig bei Bestimmung der Jodzahl von oft mehr als zur Hälfte aus Cholesterin bestehenden Extracten die Einwirkung 24 Stunden währen und berechnet den Cholesteringehalt aus diesen Daten so, als ob die Jodwirkung blofs zehn Stunden gedauert hätte. Bei Bestimmung der Jodzahl einzelner Fractionen des Wollfettes hat Herbig Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch durch Kreisschlufs erzielt. *Bl.*

W. Herbig. Die Anwendung der quantitativen Reactionen der Fettanalyse in der Untersuchung der Wollfette[1]). — Verfasser vertheidigt sich gegen die Angriffe von Henriques (siehe vorsteh. Ref.) auf Verfassers Abhandlung „Die Verwerthung der Jodzahl in der Wollfettanalyse“[2]). Es ist nicht gut möglich, auf den vorwiegend polemischen Inhalt der Abhandlung näher einzugehen und mufs auf das Original verwiesen werden. *Bl.*

E. v. Cochenhausen. Ueber die gesättigten Alkohole des Wollfettes[3]). — In der Annahme, dafs im Wollfett hohe gesättigte einwerthige Alkohole enthalten zu sein scheinen, hat Verfasser das Verhalten des Cetylalkohols, Cerylalkohols und Cholesterins gegen concentrirte Schwefelsäure näher studirt. Diese Alkohole, von deren Reinheit sich Verfasser überzeugte, wurden in Petroläther lösung mit etwa der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure unter guter Kühlung mit kaltem Wasser behandelt. Bei guter Kühlung erfolgt die Reaction ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Nach 20stündigem Stehen wurde das Ganze unter Zufügung von etwas Petroläther in viel kaltes Wasser eingetragen und das Ganze gut durchgeschüttelt. Die Petrolätherlösung, welche die Alkylschwefelsäuren enthält, wurde alsdann mit alkoholischer Natronlauge neutralisirt, der Petroläther dann abdestillirt und der auf dem Wasserbade getrocknete Rückstand mit absolutem Alkohol zur Trennung von Natriumsulfat extrahirt. Der alkoholische Auszug liefert nach dem Abdunsten des Alkohols und Umkrystallisiren des Rückstandes aus 50proc. Weingeist die Natriumsalze der Alkylschwefelsäuren in reinem Zustande. Die Calcium- und Baryumsalze wurden aus den Natriumsalzen durch Umsetzung mit den Chloriden des Calciums und Baryums gewonnen und dann durch Umkrystallisiren aus 50proc. Weingeist gereinigt. *Cetylschwefelsäure und ihre Salze.* Die freie Säure wurde in reinem Zustande nicht dargestellt. Die entsprechenden

---

[1]) Dingl. pol. J. **303**, 187—191. — [2]) JB. f. 1896, S. 2234. — [3]) Dingl. pol. J. **303**, 283—285.

Salze bilden weifse, nadelförmige Krystalle, die sich schon bei 100° unter theilweiser Zersetzung schwärzen. Das Natriumsalz läfst sich auch aus Aceton umkrystallisiren, Baryum- und Calciumsalz sind in diesem Lösungsmittel unlöslich. *Cerylschwefelsäure und ihre Salze.* Die freie Säure ist nicht sehr beständig. Das Natriumsalz bildet mit heifsem Wasser eine dem Stärkekleister ähnliche schleimige Masse. Aus Alkohol kann man das Salz in Krystallen erhalten, in Aceton ist es gleichfalls löslich. Das Calciumsalz erhält man aus 50proc. Weingeist in feinen Krystallnadeln. Calcium- und Baryumsalz sind in Aceton unlöslich. Um aus den Salzen der Cetyl- und Cerylschwefelsäure den Cetyl- bezw. Cerylalkohol abzuspalten, kocht man die Salze mit verdünnter Salzsäure. Wird eine Lösung von cerylschwefelsaurem Natrium in 50proc. Weingeist mit Salzsäure gekocht, so entsteht ein Alkohol vom Siedep. 95°, wahrscheinlich ein äthylirter Cerylalkohol. *Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Cholesterin.* Eine Schwefelsäureverbindung wird bei genannter Behandlung nicht gebildet. Wahrscheinlich entstehen sog. Cholesterone. *Behandlung der Alkohole des Wollfettes mit concentrirter Schwefelsäure.* Handelswollfett wurde vier Stunden mit alkoholischer Kalilauge behandelt, das Product nach dem Lösen in verdünntem Alkohol mit Chlorcalciumlösung bei 70° versetzt, die abgeschiedenen Kalksalze nach dem Auswaschen und Trocknen mit Aceton extrahirt und der Abdampfrückstand, der die Alkohole und die schwer verseifbaren Ester enthält, zur weiteren Untersuchung verwendet. Die in Petroleumäther gelöste Masse wurde unter guter Kühlung mit der vier- bis fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt und das Ganze nach 20stündigem Stehen in viel kaltes Wasser gegossen. Die Petrolätherlösung wurde abgehoben, mit Soda neutralisirt, der Petroläther abdestillirt und der auf dem Wasserbade getrocknete Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnenen gelb gefärbten Krystalle wurden alsdann nach dem Lösen in 50proc. Weingeist bei 70° mit Chlorcalciumlösung versetzt und die abgeschiedene Substanz nach dem Auswaschen und Trocknen im Soxhletapparat zur Beseitigung etwaiger Cholesterone mit Aceton extrahirt. Der nach dem Extrahiren verbleibende Rückstand wurde schliefslich aus 50proc. Weingeist umkrystallisirt und lieferte eine Mischung von cetyl- und cerylschwefelsauren Salzen. Die aus den Salzen durch Spaltung gewonnenen Alkohole bestehen aus Cetylalkohol, Cerylalkohol und einem oder mehreren Alkoholen mit kleinerem Molekulargewicht als Cerylalkohol. *Tr.*

Rob. Eichloff. Ueber das Colostrumfett[1]). — Entgegen der Annahme, dafs das Colostrum sich nicht verbuttern lasse, gelang dieses, wenn der Rahm, auf 4° C. abgekühlt, acht Stunden lang stand und dann verbuttert wurde. Die erhaltene Butter roch widerlich und schmeckte lehmig und unangenehm; ihr Schmelzpunkt lag bei 35° C. Die zweimal mit kaltem Wasser ausgeknetete Butter enthielt: 16,51 Proc. Wasser, 81,57 Proc. Fett, 1,71 Proc. stickstoffhaltige Substanz (6,39 × Stickstoff), 0,05 Proc. Asche und 0,16 Proc. sonstige organische Substanz. Das durch Ausschmelzen bei 60° erhaltene Fett stellt in der Wärme eine dunkelgelbe Flüssigkeit dar; es erstarrt unter anfänglicher Bildung von weifsen, krystallartigen Aggregaten zu einer gleichmäfsigen, tief gelben, harten, spröden, beim Durchschneiden bröckeligen Masse. Durch fractionirte Krystallisation aus Aether läfst sich das Colostrumfett in zwei Fette verschiedener physikalischer Beschaffenheit zerlegen. Der gröfsere, in Aether schwer lösliche Theil bildet eine weifse, körnige, beim Zerreiben staubige Masse von krystallinischem Gefüge; dieses Fett läfst sich durch Alkohol aus der ätherischen Lösung in schönen, sternförmigen, krystallartigen Flocken ausscheiden. Der in Aether leicht lösliche, kleinere Theil des Colostrumfettes bildet eine dunkelgelbe, ölige Flüssigkeit von ziemlich grofser Viscosität. Der gelbe Farbstoff des Colostrums scheint ein Anhängsel dieser öligen Masse zu sein; ob derselbe mit Luteïn identisch ist, wie Krüger annimmt, oder mit dem gelben Farbstoff des Harns, ist nicht festgestellt; derselbe konnte nicht isolirt werden. Das specifische Gewicht des Colostrumfettes schwankte von 0,8648 bis 0,8665 und betrug im Mittel 0,8656; der Schmelzpunkt dieses Fettes lag bei 36,0 und 39,5° und im Mittel bei 37,6° C. *Hf.*

H. Höft. Trockensubstanzverlust der Milch beim Säuern[2]). — Die Gährungen, welche die Säuerung der Milch veranlassen, haben bekanntlich nicht eine glatte Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure zur Folge, sondern es treten dabei auch andere Producte, z. B. Kohlensäure, auf. Ein Verlust an Trockensubstanz ist daher von vornherein anzunehmen. Verfasser unternahm nun, um einige Anhaltspunkte über die mögliche Gröfse dieses Verlustes zu gewinnen, Trockensubstanzbestimmungen in frischer und angesäuerter Milch. Das Eindampfen geschah in üblicher Weise mit reinem Quarzsand. Es wurde gefunden, dafs der Trockensubstanzverlust der Milch bei einem Säuregehalt von 60 Thörner'schen

[1]) Milchzeitg. **26**, 66—68. — [2]) Chemikerzeit. **21**, 24.

Graden und darüber immer mehr als 0,1 Proc. betrug. Bei je zehn Bestimmungen wurde nach einem, zwei, drei, vier bezw. fünf Tagen im Mittel ein Trockensubstanzverlust von 0,11, 0,378, 0,776, 1,363 bezw. 1,782 Proc. festgestellt. — Verfasser hat, entgegen den Angaben der Landwirthschaftlichen Versuchs-Station Hildesheim, noch keine geronnenen Milchproben gefunden, die sich nicht durch Ammoniak verflüssigen liefsen, selbst wenn dieselben drei bis vier Wochen alt waren. Die Verflüssigung nimmt dann allerdings längere Zeit in Anspruch. *Mt.*

Rob. Eichloff. Veränderungen der fettfreien Trockensubstanz der Milch durch das Centrifugiren[1]). — Das specifische Gewicht der fettfreien Trockensubstanz der Magermilch ist nicht so constant, wie das der ganzen Milch und weicht von diesem zuweilen bedeutend ab; je nach der Art der Centrifuge schwankt dasselbe mehr oder weniger, bei der Mélottecentrifuge am meisten, bei dem Alfaseparator am wenigsten. Ob diese Schwankungen in dem verschiedenen Arbeiten der Centrifugen oder in der ungleichmäfsigen Beschaffenheit der Milch begründet sind, ist nicht aufgeklärt. Das specifische Gewicht der fettfreien Trockensubstanz der Magermilch schwankt bei der Mélottecentrifuge von 1,5588 bis 1,6149, bei der Balancecentrifuge von 1,6045 bis 1,6284 und bei dem Alfaseparator von 1,6105 bis 1,6164, während dasselbe bei Vollmilch constant 1,6 beträgt. Der Bestandtheil, der durch das Centrifugiren auch als Milchtrockensubstanz entfernt wird, ist wahrscheinlich nicht hauptsächlich Caseïn. Zur Berechnung der Trockensubstanz in Centrifugenmagermilch kann die Fleischmann'sche Formel nicht ohne Weiteres angewendet werden. *Hf.*

M. M. Craandijk. Tabelle zur raschen und sicheren Bestimmung der Trockensubstanz in Milch aus specifischem Gewicht und Fett auf Grund der Fleischmann'schen Formeln[2]). — Für specifisches Gewicht bei 15° von 1,020 bis 1,036, um 0,0005 fortschreitend und für den Fettgehalt von 1,0 bis 5,5 Proc. sind die Werthe für die Trockensubstanz nach Fleischmann in einer Tabelle zusammengestellt, zu deren besseren Handhabung ein Winkellineal dient. Auf letzterem ist noch eine kleine Hülfstabelle zum Interpoliren angebracht. *Tr.*

H. Weller. Ueber das Vorkommen von Alkohol in der Milch[3]). — Entgegen der Ansicht, dafs bei der Fütterung mit alkoholhaltigen Futtermitteln der Alkohol nicht in die Milch übergehe,

[1]) Milchzeitg. **26**, 101—102. — [2]) Daselbst, S. 440—444; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 434—435. — [3]) Forschungsber. über Lebensm. **4**, 206.

wurde in einer Milch von Kühen, welche aufser Kraftfuttermittel Schlempe mit 5,9 g-Proc. Alkohol erhalten hatten, Alkohol nachgewiesen; die Untersuchung der Milch ergab: 1,0335 spec. Gew. bei 15°, 3,89 Proc. Fett, 13,307 Proc. Trockensubstanz und 0,96 g-Proc. Alkohol. Ein in der Milch vorhandener, einen kratzenden Geschmack verursachender Körper wurde auch aus der Schlempe isolirt. *Hf.*

Bordas u. Génin. Ueber die Anwendung der Kryoskopie in der Milchanalyse; Antwort auf eine Notiz von Winter[1]). — Verfasser findet im Gegensatz zu Winter sehr wechselnde Gefrierpunktsdepressionen, die von dem von Winter angegebenen Mittelwerth 0,55° stark abweichen. Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung kann nur als Controlbestimmung benutzt werden. *Bl.*

J. Winter. Remarques concernant le point de congélation du lait[2]). — Winter[3]) hatte mitgetheilt, dafs reine Milch einen bemerkenswerth constanten Gefrierpunkt hat, nämlich — 0,566°; demgemäfs hat er das kryoskopische Verfahren zum sicheren Nachweis der Wässerung der Milch empfohlen. Bordas und Génin[4]) haben die Constanz des Gefrierpunktes der Milch bestritten und mitgetheilt, dafs sie bedeutende Schwankungen beobachtet haben. Dem gegenüber hält Winter auf Grund neuer Untersuchungen von 50 Milchproben verschiedener Provenienz seine früheren Angaben aufrecht. *Ld.*

A. Ponsot. Sur la cryoscopie du lait et des liquides de l'organisme[5]). — Die Differenzen zwischen den Untersuchungsresultaten von Winter und Bordas und Génin sind wohl zum Theil durch Fehler im Experimentiren zu erklären. Es sind übrigens nicht alle nöthigen Versuche gemacht worden; man mufste die Milch einer und derselben Kuh unter verschiedenen Ernährungsbedingungen, dann am Anfange und am Ende des Melkens untersuchen, ebenso müfsten künftighin exacte kryoskopische Versuche mit möglichstem Ausschlusse von Fehlern angestellt werden. Das Wässern der Milch läfst sich durch kryoskopische Untersuchung nicht nachweisen, denn es ist eine Unsicherheit in der Gefrierpunktsbestimmung von 0,02 zugegeben und wenn man statt mit Wasser mit geeigneten Salzlösungen verdünnt, so bleibt der Gefrierpunkt unverändert. Nach Winter's Untersuchungen haben

---

[1]) Compt. rend. **124**, 508—509. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 570—572; Compt. rend. **124**, 777—778. — [3]) Compt. rend. **121**, 696. — [4]) Daselbst **123**, 425. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 757—760.

verschiedene Flüssigkeiten des Organismus denselben Gefrierpunkt, sie sind äquimolekular, der Organismus ist im osmotischen Gleichgewichte. Diese Schlüsse sind nicht sorgfältig genug begründet, es bestehen zu grofse Differenzen in den Resultaten der experimentellen Untersuchungen und es sind nicht alle nöthigen Umstände berücksichtigt worden. *Ld.*

E. Carlinfanti. Die Kryoskopie, bei der Untersuchung der Milch verwendet[1]). — Bei der Untersuchung von Milch, theils frisch, theils 48 Stunden später, theils mit Wasser versetzt, mit dem Thermometer von E. Beckmann wurde gefunden, dafs der Schmelzpunkt der Milch zwischen — 0,55 bis — 0,59° liegt; derselbe ist nur abhängig von der Menge der im Serum gelösten Stoffe, aber unabhängig von dem Gehalt an Fett und Albuminoiden. Durch den Zusatz von Wasser wird der Schmelzpunkt um 0,05 bis 0,065° für je 10 Proc. Wasser erhöht und kann daher dieses Verhalten zum Nachweis dieser Fälschung verwendet werden. *Hf.*

E. M. Arndt. Apparat zur schnellen und sicheren Bestimmung von Milchfett[2]). — Für das Verfahren von Krug und Hampe (Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 683) hat Verfasser eine Lactobürette construirt, die aus einem Kölbchen mit eingeschliffener Bürette besteht und eine Verdunstung des Aethers, wie solche beim genannten Verfahren eintreten kann, verhüten soll. Um mit der Bürette zu arbeiten, bereitet man sich zunächst in einer glatten Porcellanschale eine Mischung von 5 ccm Milch mit 7,5 g scharf getrocknetem, reinem Kaolin und 5 g entwässertem, gesiebtem Natriumsulfat. Diese Mischung bringt man mittelst Federfahne in das Kölbchen des Apparates, giebt 25 ccm Aether dazu, setzt die Bürette ein und schüttelt bei geschlossenen Hähnen der Bürette zehn Minuten lang. In dem weiteren unteren Theile, der in den Kolbenhals eingeschliffen ist, bringt man vorher entfettete Watte. Nach dem Schütteln läfst man absitzen, dreht den Apparat um, öffnet den oberen Glashahn der Bürette, sowie zwei weitere Glashähne, von denen der eine seitlich an der Bürette, der andere oberhalb des Bodens des Kölbchens angebracht ist und läfst die Aetherflüssigkeit in die Bürette filtriren und bringt schliefslich 5 ccm der Aetherlösung zum Abdunsten in ein tarirtes Trockengläschen. Wasserfreier Aether mufs hierbei verwendet werden. Durch Beleganalysen wird die Brauchbarkeit der Bürette

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 460—466. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. **4**, 231—232; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 636—637.

dargethan. Dieselbe ist zu beziehen bei Warmbrunn, Quilitz u. Co., Berlin C. *Tr.*

H. Höft. Der Flensburger Milchprüfer[1]). — Dieses Verfahren ist eine Modification des Gerber'schen bezw. Babcock'schen Verfahrens. Man mischt gleiche Theile Milch und Schwefelsäure (1,82), setzt 1,5 ccm Amylalkohol zu und füllt mit Wasser das Centrifugirrohr auf. Nach anderthalb bis zwei Minuten langem Centrifugiren bringt man die Gläser in Wasser von 60 bis 70° und liest die Fettschicht ab. Die nach diesem Verfahren gefundenen Zahlen sind genügend genau. *Tr.*

A. Démichel. Verbessertes Marchand'sches Lactobutyrometer[2]). — Um die Empfindlichkeit des Instrumentes zu erhöhen, ist die Form des genannten Apparates verändert worden. Ein conischer Kolben läuft in einen langen calibrirten Hals aus, während an der Seite ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Trichterrohr angebracht ist, das zum Eingiefsen der Reagentien dient. Man beschickt den Apparat mit 20 ccm Milch, fügt dann vier bis fünf Tropfen Natronlauge zur Vermeidung der Coagulirung zu, alsdann je 20 ccm Aether und Alkohol, schüttelt die Flüssigkeit gut um und erwärmt im Wasserbade auf 40°. Nach zehn Minuten läfst man durch das seitliche Rohr langsam auf 40° erwärmtes Wasser einfliefsen, bis die Butterfettschicht in die Theilung des Halses gelangt und bei 12,6 anfängt. *Tr.*

M. Weibull. Eine einfache Methode zur Bestimmung der Fette in centrifugirtem Rahm[3]). — Da nach den jetzt üblichen Schnellmethoden die erforderliche Genauigkeit von $^1/_2$ bis 1 Proc. schwer zu erreichen ist, schlägt Verfasser eine neue, auf folgenden Voraussetzungen beruhende Methode vor: 1. Die Zusammensetzung der fettfreien Milch variirt (bei Milch von gröfseren Viehstapeln) nur wenig. 2. Die centrifugirte Sahne besteht nur aus Butterfett und fettfreier Milch. Daher hat auch der fettfreie Rahm constante Zusammensetzung und es mufs zwischen procentischem Fettgehalt f und Trockensubstanz t die Beziehung bestehen:

$$t = f + \left(\frac{100 - f}{100}\right) K.$$

Die Constante K findet Verfasser = 8,7, so dafs die Formel sehr annähernd genau geschrieben werden kann: $f = 1{,}1\,t - 9{,}5$.

[1]) Molkereizeitg. **11**, 33; Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**, 19; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 505. — [2]) Rev. Chim. anal. appl. **5**, 23—24; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 485. — [3]) Kongl. landtbruks-akademiens handlingar och tidskrift 1896, S. 370—379; Ref.: Biederm. Centr. **26**, 491—492; Uebersetzung: Chemikerzeit. **21**, 333—335.

Die Trockensubstanz bestimmt Verfasser durch Eintrocknen von 6 g mit 20 ccm Bimssteinpulver vermengtem Rahm bei 100°. Für mit Wasser verfälschten Rahm wird naturgemäfs zu wenig Fett gefunden, was Verfasser als wohlverdiente Benachtheiligung des Fälschers ansieht. *Bl.*

A. Devarda. Die Fettbestimmung in der Milch und in den anderen Molkereiproducten[1]). — Von den Methoden der Milchfettbestimmung sind diejenigen von Soxhlet und Gerber zu empfehlen und bietet besonders die letztere in Bezug auf Einfachheit, Leistungsfähigkeit und Kosten die gröfsten Vortheile. Das refractometrische Verfahren von Wollny ist noch zu wenig ausgearbeitet und sind auch die Anschaffungskosten zu hoch. Als Conservirungsmittel können Kaliumdichromat und Formaldehyd der Milch ohne Schaden zugesetzt werden. Der Fettgehalt von Rahm, Butter und Käse kann nur gewichtsanalytisch genau ermittelt werden. *Hf.*

A. Liebrich. Zur Fettbestimmung in der Milch[2]). — Die Methode des Verfassers zur Fettbestimmung in der Milch soll nach Kurzwig zu niedrige Werthe liefern im Vergleich zur Methode von Schmid-Bondzynski. Diese Beobachtung ist nicht zutreffend. Für die Ausführung der Methode ist nöthig, dafs die Mischung von 10 ccm Milch mit ca. 5 bis 6 g Quarzsand und 100 ccm Aether eine Viertelstunde lang oder auch dreimal fünf Minuten lang kräftig geschüttelt wird. *Hf.*

H. Fresenius. Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch[3]). — Die Verfahren von Gerber und Babcock stimmen unter sich und mit dem gewichtsanalytischen befriedigend überein. *Bl.*

R. W. Woosnam. Verbesserter Schmidprocefs[4]). — Verfasser beschreibt einen Apparat, der zur Milchfettbestimmung nach Werner Schmid dient und die Verarbeitung von 25 ccm Milch gestattet. Eine Abbildung ist beigegeben. *Bl.*

J. Froidevaux. Dosage du beurre dans les laits très étendus d'eau, le lait de femme, les laits maternisés et les laits dits concentrés[5]). — Zur Fällung wird eine Lösung von Calciumphosphat in Essigsäure benutzt, die in der Weise hergestellt ist, dafs eine 10proc. Chlorcalciumlösung bei Gegenwart von Ammoniak durch eine 10proc. Phosphorsäurelösung gefällt wird; die Lösung wird

[1]) Oesterr.-ung. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1897; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 151. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 83. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 31—32. — [4]) Analyst 22, 91. — [5]) J. Pharm. Chim. 6, 485—489.

filtrirt und der Rückstand bis zur neutralen Reaction ausgewaschen. 70 g des gelatinösen, noch feuchten Rückstandes werden durch allmählichen Zusatz einer Lösung von 12 ccm Essigsäure und 300 bis 400 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird auf 2 Liter aufgefüllt und filtrirt. Zur Bestimmung des Fettes werden 10 ccm Milch mit 90 ccm obiger Flüssigkeit vermischt; die Mischung wird filtrirt, der Niederschlag getrocknet und im Soxhlet'schen Apparat getrocknet. In dem Filtrat kann die Lactose bestimmt werden. Bei condensirter Milch löst man 10 g in 100 ccm Wasser und verfährt mit dieser Lösung, wie hier angegeben ist. *Hf.*

L. Lindet. Dornie's Säuremessung[1]). — Verfasser empfiehlt für Meiereien das Acidimeter von Dornie, das aus Büretten besteht, die mit Natronlauge beschickt sind, von der 1 ccm 10 mg Milchsäure neutralisiren, und aus einer Phenolphtaleïn enthaltenden Pipette. Nach Dornie soll eine Milch noch normal sein, wenn ihre Acidität 1,6 bis 2 g Milchsäure pro Liter beträgt und wenn sie beim Aufbewahren am kühlen Orte keine gröfsere Zunahme als 0,2 bis 0,3 g pro Liter zeigt. Vor dem Verbuttern mufs der Rahm eine beginnende Säuerung aufweisen und kann diese 6,5 g Milchsäure pro Liter Rahm ausmachen. Auch zur Käsebereitung ist eine Bestimmung des Säuregehaltes nothwendig. *Tr.*

Schaffer. Zur Bestimmung des Säuregrades der Milch[2]). — Verfasser hat einen für Laien benutzbaren Apparat construirt, bestehend aus zwei eiförmigen, durch eine graduirte Röhre verbundenen Glaskörpern, in welchen die Milch und eine Phenolphtaleïnlösung bis zu gewissen Marken eingefüllt wird, worauf $^1/_4$-Normal-Lauge zugetropft wird bis zur Rosafärbung. An der Graduirung läfst sich der Säuregrad direct ablesen. *Bl.*

W. Karsch. Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach der Methode von Leffmann-Beam[3]). — Vom Verf. im Laboratorium der Hameler milchwirthschaftlichen Versuchsstation ausgeführte Versuche ergaben, dafs diese Methode Fehler durch Kohlensäureabsorption vermeidet. Die Methode, wie sie im angeführten Laboratorium geübt wird, wird eingehend beschrieben und schliefslich nochmals darauf hingewiesen, dafs diese, wie auch die anderen Methoden zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nicht die Gesammtmenge derselben ergiebt, sondern nur einen conventionell festgesetzten Theil. *Bl.*

G. Mercier. Ueber die Bestimmung des Caseïns in der

---

[1]) Rev. intern. falsif. **10**, 49—50; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1000. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. **11**, 42. — [3]) Daselbst, S. 86.

Frauenmilch [1]). — 10 ccm Milch werden zu 100 ccm 95 proc. Alkohol und zwei Tropfen Essigsäure zugefügt, der Caseïnniederschlag wird nach mehreren Stunden filtrirt und mit Aetheralkohol, schliefslich mit Aether gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Filterinhalt kann auch nach Kjeldahl behandelt und aus dem Stickstoff das Caseïn berechnet werden. Verfasser fand im Liter 9 bis höchstens 16 g, während nach älteren Angaben 25 bis selbst 40 g vorhanden sind. *Bl.*

G. Denigès. Dosage rapide et rigoureux de la caséine dans les laits [2]). — Wenn man zu 10 ccm einer $^1/_{10}$-Normal-Cyankaliumlösung 10 ccm Kaliumquecksilberjodid, welches durch Lösen von 13,55 g Quecksilberchlorid in 100 ccm Wasser, Zusatz von 36 g Kaliumjodid und Verdünnen mit Wasser auf 1 Liter erhalten wird, ferner 10 ccm Ammoniak, 100 ccm Wasser und dann tropfenweise $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung setzt, so tritt bei Zusatz von 4,8 ccm Silbernitratlösung eine bleibende Trübung von Silberjodid auf. Wenn man andererseits zu n-ccm (25 ccm) Milch 20 ccm Eisessig setzt, auf 200 ccm auffüllt, filtrirt, zu 100 ccm des Filtrats 12 bis 15 ccm Ammoniak, 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Cyankaliumlösung und Silbernitratlösung bis zur bleibenden Trübe setzt, so ist der Caseïngehalt x der Milch gleich (9 — 4,8) ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung. Durch Versuche ist eine Tabelle festgelegt, welche ergiebt, dafs, wenn $9 - 4{,}8 = a$ ccm Silbernitratlösung zwischen 9 und 24 liegt, $x = a - 2$ ist, oder zwischen 25 und 32, dann

$$x = a - \frac{32 - a}{4} = \frac{5a - 32}{4},$$

oder zwischen 33 und 44, dann $x = 2a - 33$ ist. Ist $a > 37$, so verdünnt man die Milch zweckmäfsig mit demselben Volumen Wasser. *Hf.*

H. Droop Richmond und L. K. Boseley. Erkennung von Gemischen aus verdünnter, condensirter oder sterilisirter Milch mit frischer Milch [3]). — Da nach Faber das Albumin bei condensirter oder sterilisirter Milch vermuthlich an eine Base gebunden und colloidal ist, indem es durch Erhitzen nicht coagulirt, beim Ansäuern oder durch Magnesiumsulfat jedoch mit dem Caseïn ausfällt, kann Zusatz derselben zu frischer Milch angenommen werden, wenn die Albuminbestimmung nach Hoppe-Seyler, oder Sebelien, oder Duclaux weniger als 0,35 Proc. ergiebt. Ferner rahmt condensirte oder sterilisirte Milch lang-

[1]) Répert. Pharm. [3] **9**, 49. — [2]) Rev. intern. falsif. **10**, 78. — [3]) Analyst **22**, 95—97.

samer ab und giebt concentrirteren Rahm, so dafs die Schicht unter gleichen Verhältnissen dünner ist. Man giebt 100 ccm Milch in einen graduirten Cylinder und notirt nach sechsstündigem Stehen bei 15,5° die Rahmmenge; bei weniger als 2,5 Proc. Rahm für jedes Procent Fett ist die Milch verdächtig; bei weniger als 2 Proc. die Anwesenheit sterilisirter Milch höchst wahrscheinlich. Endlich wird beim Erhitzen das Rotationsvermögen des Milchzuckers verändert, nicht aber das Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung. Beträgt die Differenz zwischen polarimetrischer und gravimetrischer Bestimmung mehr als 0,2 Proc., so ist ein verstärkter Beweis für die Gegenwart sterilisirter Milch gegeben. Weniger als 30 Proc. Zusatz ist kaum nachweisbar. Die Albuminprobe ist die wichtigste. *Bl.*

R. Dupouy. Étude sur les phénomènes d'oxydation produits par différents laits[1]). — Frühere Versuche haben die Unzuverlässigkeit der Arnold'schen Guajactincturreaction zur Unterscheidung von roher und gekochter Milch ergeben; neuere Versuche zeigen, dafs die Methode brauchbar wird, wenn 0,000001 g Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wird. Bezüglich der Reactionsfähigkeit kann man die Milch der verschiedenen Thiere in zwei Gruppen theilen, indem Frauen-, Esels- und Hundemilch nicht reagiren, wohl aber die Milch von Kühen, Ziegen und Schafen; auch letztere Milcharten verlieren ihre Reactionsfähigkeit bei 79°. Fällt man Caseïn und Fett durch Phosphorsäure oder Magnesiumsulfat, so reagirt das Serum wie die Milch, dagegen geben Quecksilberoxyd und Essigsäure inactives Serum. *Hf.*

R. Dupouy. Unterscheidung zwischen roher und gekochter Milch[2]). — Rohe Milch giebt nach Zusatz von Guajacol, Hydrochinon, Brenzcatechin, α-Naphtol oder Paraphenylendiamin und darauf folgenden Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd eine gelbe, resp. rothe, braungelbe, blauviolette, violette Färbung. Im Falle der Verwendung von Hydrochinon scheidet sich bald Chinhydron aus. Gekochte Milch giebt diese Reactionen nicht. *Bl.*

Ostertag. Die Unterscheidung roher von gekochter Milch[3]). — Entgegen anderweitigen Untersuchungsresultaten haben Controlversuche die Zuverlässigkeit der Arnold'schen Guajactincturreaction ergeben. Ein Zusatz von 10 Proc. Guajactinctur färbt

---

[1]) Rev. intern. falsif. **10**, 126—128. — [2]) Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, März 1897; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. **16**, 828; vgl. Répert. Pharm. [3] **9**, 206; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 132. — [3]) Ref.: Vierteljahrsschr. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **11**, 486.

rohe Milch im Verlaufe von 20 bis 30 Secunden blau, während gekochte Milch sich auch nach Stunden noch nicht bläut. Bei Mischmilch mit 50 Proc. roher Milch erfolgt die Blaufärbung nach 1 bis 2, mit $33^1/_3$ Proc. roher Milch nach 6 bis 10, mit 25 Proc. roher Milch nach 11 bis 15, und mit 15 Proc. roher Milch nach 32 bis 50 Minuten. *Hf.*

Alfred Ortmann. Ueber die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch[1]). — Verfasser hat den Vorschlag von F. Obermeyer, den Milchzuckergehalt der Milch in dem nach Ausfällung der Eiweifskörper mit Trichloressigsäure resultirenden klaren Filtrat polarimetrisch zu bestimmen, auf seine Brauchbarkeit geprüft. Um nach diesem Verfahren Milch vorzubereiten, fügt man zu 50 ccm derselben 3 ccm einer Lösung von 3 Gew.-Thln. krystallisirter Trichloressigsäure in 1 Gew.-Thl. Wasser und läfst das Ganze unter häufigem Umschütteln im verkorkten Gefäfse eine halbe Stunde lang stehen. Die durch ein trockenes Filter filtrirte Flüssigkeit kann nun zur polarimetrischen Bestimmung verwendet werden. Verfasser hat nun diese auf polarimetrischem Wege ermittelten Resultate mit den von Soxhlet auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen Resultaten verglichen und sehr gut übereinstimmende Werthe gefunden. *Tr.*

H. Droop Richmond u. L. K. Boseley. Bestimmung von Milchzucker in Milch[2]). — Bei dem Verfahren von Vieth, nach dem Verfasser bisher arbeiteten, und welches sonst einwandsfrei ist, ist es zutreffender, den Procentgehalt an Fett mit 1,11 zu multipliciren, um die Volumcorrection zu erhalten, als, wie Vieth es thut, durch 0,93 zu dividiren. Um nicht für jede Probe eine besondere Rechnung anstellen zu müssen, setzen Verfasser zu je 100 ccm Milch a) 3 ccm saure Quecksilberoxydnitratlösung zur Compensation des Volums der Proteïde, b) Fett $\times$ 1,11 ccm zur Compensation des Fettvolums, c) ein Zehntel der Grade der gefundenen Dichte, d) ein Volum, das geeignet ist, um die Scalaablesung am Polaristrobometer auf Procente Milchzucker zu reduciren. Letztere Gröfse beträgt für Mitscherlich's Halbschattenapparat 10 ccm pro 100 ccm Milch. Für andere Instrumente kann d berechnet werden nach einer vom Verfasser aufgestellten Formel. Das Verfahren von Wiley und Ewell[3]) giebt nach den Verfassern erhebliche Differenzen gegen das Vieth'sche. Die scheinbare Uebereinstimmung, die diese Autoren finden, beruht auf

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. **11**, 265—266. — [2]) Analyst **22**, 98—100; Chem. Centr. **68**, I, 1075—1076. — [3]) JB. f. 1896, S. 2242.

unrichtiger Berechnung. Der Milchzuckergehalt von Milch wird innerhalb einer Woche nicht verändert bei Conservirung von je 100 ccm mit 1 ccm Chloroform, 2 ccm Formalin, 1 g Salicylsäure, 1 g Sublimat; hingegen hinderte 1 g Borax eine geringe Abnahme der Lactose nicht. *Bl.*

Cotton. Falsification du lait par l'eau sucrée [1]). — Zu 10 ccm der verdächtigen Milch setzt man 0,50 g gepulvertes Ammoniummolybdat und 10 ccm verdünnte (1 : 10) Salzsäure; in derselben Weise behandelt man unverfälschte Milch oder eine Milchzuckerlösung mit 60 g Milchzucker in 1 Liter. Die diese Lösungen enthaltenden Gefäfse werden in kaltes Wasser gestellt und nun die Temperatur gleichmäfsig erhöht; bei 80° wird die gefälschte Milch intensiv blau, die reine Milch oder die Milchzuckerlösung werden dagegen nicht gefärbt; beim Kochen tritt auch hier Blaufärbung ein, aber weniger wie bei der gefälschten Milch. Die Farbendifferenz tritt bei 1 g Rohrzucker in 1 Liter noch sehr deutlich auf; da die Fälscher aber niemals unter 6 g auf 1 Liter zusetzen, so mufs die Reaction als sehr empfindlich gelten. *Hf.*

E. Riegler. Nachweis der Nitrite in der Milch ohne vorherige Ausfällung der Eiweifskörper [2]). — Nur mit Wasser verdünnte Milch enthält Nitrate oder Nitrite. Man setzt einige Centigramm Riegler'sches Naphtolreagens (Naphtionsäure + β-Naphtol) und fünf Tropfen concentrirte Salzsäure zu 20 ccm Milch und schüttelt. Nitrite sind durch eine rothe oder rosa Färbung nachgewiesen. $^2/_{10}$ mg in 100 ccm färben noch deutlich rosa. *Bl.*

E. Fritzmann. Erkennung von Salpetersäure in der Milch durch Formaldehyd [3]). — Die Angaben Rideal's, wonach 1 Thl. Formalin 10000 Thle. Milch während sieben Tage zu conserviren vermag, finden Bestätigung, wenn die Aufbewahrung in kühlen Räumen erfolgt. Dieses Conservirungsmittel hat gegenüber dem Bichromat den Vorzug, dafs die Fettschicht bei der Gerber'schen Fettbestimmungsmethode nicht gefärbt ist. Ist aber Salpetersäure in der Milch vorhanden, wie dieses nach dem Zusatz von Wasser der Fall ist, so wird bei der Fettbestimmung nach Gerber nach dem Durchschütteln eine violette bis tief blauviolette Färbung eintreten. Die Deutlichkeit der Reaction ist einerseits von der Menge des Formaldehyds, andererseits von der Menge Salpetersäure abhängig. Kleine Mengen Salpetersäure entgehen der Beobachtung bei Anwesenheit gröfserer Mengen Formaldehyd. *Hf.*

---

[1]) Rev. intern. falsif. **10**, 186. — [2]) Pharm. Centr.-H. **38**, 223; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 117. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 610—614.

E. H. Farrington. Recherche de l'acide borique dans le lait[1]). — Das Préservaline ist eine Borsäurelösung. Zu 20 ccm einer Auflösung von 0,5 g Borsäure in 500 ccm Wasser gebraucht man bei Zusatz von Phenolphtaleïn 1 ccm einer $^1/_{10}$-Normal-Alkalilösung bis zur Rosafärbung; löst man 0,5 g Borsäure in 500 ccm Milch, so sind 8 ccm Alkalilösung zur Rosafärbung nöthig, während Milch ohne Borsäure nur 4 ccm Alkali verlangte. Hiernach würde die Säure in einer Milch nach Zusatz von Borsäure viermal so stark zunehmen, als der Menge der Borsäure entspricht. Milch mit hohem Säuregehalt läfst auf den Zusatz eines Conservirungsmittels, wie Borsäure, schliefsen. *Hf.*

G. Denigès. Schneller Nachweis und Bestimmung der Borsäure (als Conservirungsmittel) in der Milch[2]). — Nach E. H. Farrington tritt die Acidität der Borsäure Phenolphtaleïn gegenüber viel stärker in Gegenwart der Elemente der Milch hervor, als in wässeriger Lösung. Hierauf gegründete weitere Versuche ergeben nachfolgendes Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung der Borsäure in der Milch: 20 ccm Milch werden mit einigen Tropfen Phenolphtaleïn und $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge bis zur schwachen Röthung versetzt. Zu einem Theile dieser Flüssigkeit werden 2 bis 3 ccm Glycerin gesetzt; verschwindet beim Schütteln die Färbung und erscheint dieselbe darauf nach Zusatz von zwei Tropfen Natronlauge wieder, so ist Borsäure vorhanden; der Nachweis gelingt noch bei Gegenwart von 0,2 g Borsäure in 1 Liter Milch. Zum Nachweis von Borax säuert man die Milch zunächst mit 1 bis 2 ccm Salzsäure oder Schwefelsäure an und verfährt dann in derselben Weise, wie bei dem Nachweis der Borsäure. Zur quantitativen Bestimmung der Borsäure werden 20 ccm Milch mit zwei bis drei Tropfen Phenolphtaleïn und so viel $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge versetzt, bis eine schwache Röthung entsteht; am besten stellt man dieses durch einen Vergleich mit einer zweiten Probe Milch fest. Dann fügt man 10 ccm einer Mischung von gleichen Theilen Glycerin und 90 proc. Alkohol hinzu und titrirt mit dem Alkali bis zum Wiedererscheinen der Rothfärbung. Für die Berechnung der Borsäuremenge aus dem verbrauchten Alkalivolumen dient eine experimentell festgestellte Constante (0,15), die man von letzterem abzieht. Bedeutet n den Alkaliverbrauch, so giebt n — 0,15 den Gehalt an Borsäure in 1 Liter Milch bis auf 1 bis 2 dg genau an, wenn der Borsäuregehalt 3 pro Mille nicht übersteigt und die

[1]) Rev. intern. falsif. **10**, 81. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] **6**, 49—54; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 503—504.

Milch 4 bis 5 Proc. Lactose enthält. Enthält sie mehr Lactose, so muſs die Milch entsprechend verdünnt werden, bei geringerem Milchzuckergehalt ist noch Lactose in Substanz zuzusetzen. Versuche haben ergeben, daſs der Milchzucker derjenige Bestandtheil der Milch ist, welcher die Acidität der Borsäure zu steigern vermag. Bei Gegenwart von Borax säuert man die Milch vor dem ersten Alkalizusatz an. *Hf.*

G. Guerin. Nachweis von Chromaten in der Milch[1]). — Man versetzt 5 bis 10 ccm mit zwei Tropfen 1 proc. Kupfersulfatlösung und ebenso viel frischer Guajactinctur. Reine Milch wird grünlich, Milch, die 1 cg Chromat im Liter enthält, wird intensiv himmelblau. Für eingehendere Prüfung wird die Milch dialysirt und das bei Anwesenheit von Chromaten gelbliche Dialysat einerseits wie oben geprüft, andererseits mit Essigsäure und Magnesiumpulver reducirt, wobei die Flüssigkeit farblos bis schwach grünlich und beim Stehen an der Luft schön rosaviolett wird. *Bl.*

B. Böggild u. V. Stein. Untersuchungen über die Ursachen der abnormen Zusammensetzung der Butter[2]). — Die Verfasser haben im Frühjahr und im Herbst Fütterungsversuche an den Kühen angestellt. Sie haben gefunden, daſs die Fütterung selbst keinen besonderen Einfluſs auf die Beschaffenheit der Butter ausübt. Am Ende der Lactationsperiode ist die Milch abnorm, Butterung derselben schwierig, Gehalt an den flüchtigen Säuren klein. Diese letzteren vermehren sich, nachdem die Kühe bei rauher und nasser Herbstfütterung in den Stall einziehen. *Wr.*

F. Friis, Lunde, Holm, Petersen u. m. A. Untersuchungen über den Einfluſs des Futters auf die Beschaffenheit der Butter[3]). — Auf zwei Landgütern wurden Fütterungsversuche in den vier Wintern mit einer groſsen Zahl von Kühen ausgeführt. Es hat sich dabei ergeben, daſs die Einführung der Sonnenblumenkuchen in das Futter, unter entsprechender Verringerung der Getreidemenge, zwar die Qualität und namentlich die Consistenz, aber nicht die Haltbarkeit der Butter verbessert hat. Durch Rapskuchen wurde sowohl die Qualität, wie die Haltbarkeit der Butter erhöht, diese Erhöhung fand aber in noch vermehrtem Grade statt, wenn (reine) Rapssamen als theilweiser Ersatz in die Futtermischung eingingen. Die Butter nach der Turnipsfütterung war

---

[1]) Bull. commerc. **25**, 273; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 174. — [2]) Tidskrift for Landökonomi. [5] **6**, 163—183; Ref.: Biederm. Centr. **26**, 311—316. — [3]) 37. Beretning fre den kgl. Veterin. — og Landbohöjskoles Laboratorium for landökonomiske Forsög. Kjobenhavn 1897, S. 112; Ref.: Biederm. Centr. **26**, 316—326.

durchschnittlich von etwas geringerer Qualität und Haltbarkeit, als die Butter nach der Rübenfütterung. Die gleich grofsen Mengen von Getreideschrot und Melassefutter liefsen sich in der benutzten Futtermischung ersetzen, ohne dafs ein wesentlicher Einflufs auf die Qualität oder Haltbarkeit der Butter wahrzunehmen war. — Was die chemischen Eigenschaften des Butterfettes anbetrifft, so hat es sich erwiesen, dafs der Ersatz von Getreideschrot durch Sonnenblumenkuchen eine Steigerung der Jodzahl und der Refraction, und eine Verminderung der Verseifungszahl bewirkte, wogegen die Wollny'sche Zahl für den Gehalt an flüchtigen Säuren durch die genannte Fütterungsveränderung unberührt blieb. Die Einführung von Rapskuchen anstatt Getreideschrot in das Mischfutter führte eine ähnliche, jedoch geringere Veränderung der Jodzahl, der Refraction und der Verseifungszahl wie die Sonnenblumenkuchen herbei, Quantität der flüchtigen Fettsäuren vermehrte sich aber dabei sehr deutlich. „Die Turnips scheinen, mit Runkelrüben verglichen, die Zusammensetzung des Butterfettes in derselben Richtung wie das Rapsfutter zu verändern, nur war der Ausschlag kleiner als dort. Auch zeigte sich ein Unterschied darin, dafs die Wollny'sche Zahl für die „Turnipsbutter“ während der Untersuchungsperiode kleiner war, als der damit vergleichbare Werth für die „Rübenbutter“.“ — Diese Untersuchung bringt nach J. Sebelien den ersten zuverlässigen Beweis für den Einflufs des Futters auf die Zusammensetzung der Butter. *Wr.*

C. E. Cassal. Notiz zur Wägung von Fett[1]). — Verfasser empfiehlt zur genauen Wägung von Butterfett, zwecks Verseifung, eine Anzahl Schiffchen von gleichem Gewichte, von denen eins als Tara dient. *Bl.*

L. Crismer. Kritische Lösungstemperatur in offenen Röhren. Anwendung auf die Butteranalyse[2]). — Die kritische Lösungstemperatur der Butter folgt einer linearen Gleichung, und erhebt sich mit dem Wassergehalt des Alkohols. So betrug die kritische Temperatur einer Butter, bei Anwendung von Alkohol mit 90 Proc. Wasser (Dichte 0,8195) 99°, bei 6 Proc. Wasser im Alkohol (Dichte 0,8118) 82,5°, bei 4 Proc. Wasser (Dichte 0,8061) 72°, bei absolutem Alkohol 48°. Während man also, bei schwächerem Alkohol naturgemäfs, in geschlossenen Gefäfsen arbeiten mufs, kann man bei starkem Alkohol in offenen Gefäfsen arbeiten. Verfasser beschreibt ausführlich die Zusammenstellung des dazu nöthigen Apparates. Mit einem

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 565; Ref.: Analyst 22, 113. — [2]) Bull. ass. Belg. chim. 10, Nr. 8; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1255.

Alkohol von der Dichte 0,7967 (bei 15,5°) ergaben acht Proben Naturbutter, kritische Temperaturen von 52 bis 57°, mit Alkohol von der Dichte 0,8195 (im geschlossenen Rohre), Temperaturen von 95,5 bis 103°. Die Differenz beträgt 45,5 bis 46. Margarineproben ergaben mit dem stärkeren Alkohol 63,8 bis 78°, mit dem verdünnteren 109 bis 124. Die Differenz ist dieselbe wie bei Butter. Die kritische Temperatur von Fetten mit freien Säuren steigt um so viel Grade, als 2 ccm des Fettes an $^1/_{20}$-Normal-Kali in Cubikcentimetern zur Neutralisirung verbrauchen. Daher läfst die kritische Temperatur, ebenso wie der Säuregrad, einen Schlufs auf die Güte der Butter ziehen. *Bl.*

L. Crismer. Butteranalyse durch Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur [1]). — Die Brauchbarkeit des obigen Verfahrens wird durch zahlreiche vergleichende Analysen von Butterproben, die Verfasser zusammen mit Wauters ausgeführt hat, dargethan. Im Mai zeigte sich ein Minimum, nach raschem Ansteigen im August, im October ein Maximum. Die kritische Temperatur ist bei nicht saurer Butter (entsäuerter) indirect proportional der Reichert-Meifsl'schen Zahl. Diese wird erhalten, indem man bei Arbeiten mit Alkohol, Dichte 0,8195, die Constante 129 um die kritische Temperatur vermindert. Bei concentrirtem Alkohol, Dichte 0,7967, ist die Constante 82,5. Hieraus geht die Bedeutung der rasch ausführbaren kritischen Temperaturbestimmung hervor. Die bereits in der vorigen Abhandlung hervorgehobene constante Beziehung zwischen kritischer Temperatur y und procentischem Wassergehalt des Alkohols x, läfst sich ausdrücken durch die Gleichung $y = ax + b$, wobei b die kritische Temperatur bei absolutem Alkohol bedeutet. Für Butter ist $a = 5{,}8$. Verfasser hat für Alkohole von der Dichte 0,7938 bis 0,7985 eine Tabelle der kritischen Lösungstemperaturen des Butterfettes berechnet. Er empfiehlt aber Alkohol der Dichte 0,7967 (kritische Temperatur für Butterfett 54°) in gröfserer Menge herzustellen und in kleinen Flaschen aufzubewahren. *Bl.*

A. v. Asbóth. Die Unterscheidung der Kuhbutter von der Margarinebutter, und eine neue Methode zur Unterscheidung der verschiedenen Fettarten von einander [2]). — Verfasser bespricht die bekannten Methoden der Bestimmung von Feuchtigkeit, Caseïn und Asche in der Butter, des Schmelzpunktes, der freien Säure, der Verseifungszahl, der Hehner'schen und Reichert'schen

[1]) Bull. ass. Belg. chim. **10**, Nr. 12; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1254—1255. — [2]) Chemikerzeit. **21**, 312—314.

Zahl. Statt der Hehner'schen Methode, der Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren, schlägt Verfasser ein Verfahren vor, das darauf beruht, dafs die Bleisalze der wasserlöslichen Fettsäuren ebenfalls wasserlöslich sind. Er behandelt die bei der Bestimmung der Verseifungszahl erhaltene, mit Essigsäure zurücktitrirte Lösung mit Bleizuckerlösung, wäscht die gefällten Bleisalze mit Wasser, prefst sie ab und bringt dieselben mit Aether angerührt in die Oelbürette, zersetzt die Bleiseifen durch verdünnte Salzsäure, schüttelt mit dem Aether, wägt den Rückstand eines aliquoten Theils der ätherischen Lösung und titrirt den eines gleich grofsen Theils mit $^1/_{10}$-Normal-Kali. Aus dem Gewichte ergiebt sich die Hehner'sche Zahl, aus der Titration und der Verseifungszahl die Reichert'sche Zahl. Verfasser behauptet weiter, dafs durch Bestimmung des Oelsäuregehaltes Fette sicher unterschieden werden können, und beschreibt seine Methode der Oelsäurebestimmung. Er stellt aus dem Fette, wie oben, die unlöslichen Bleiseifen dar, löst mittelst Aether das ölsaure Blei, zerlegt mittelst verdünnter Salzsäure und titrirt einen aliquoten Theil der ätherischen Oelsäurelösung mit $^1/_{10}$-Normal-Kali. Verfasser fand auf diesem Wege den Oelsäuregehalt der Kuhbutter mit nur geringen Schwankungen zu 34 Proc., der Margarinebutter zu 45 Proc., der Oleomargarine zu 42 Proc., der Schweinefette zu 57 Proc. etc. und glaubt, dafs man durch Bestimmung des Oelsäuregehaltes einer Probe Art und Quantität einer Verfälschung ermitteln kann. *Bl.*

Burford. Das Oleorefractometer[1]). — Verfasser hat das von Amagat und Jean construirte Oleorefractometer an einer grofsen Reihe von Butterproben geprüft und kommt dabei zu dem Schlusse, dafs man wohl mit dem Apparate gute von schlechten Sorten trennen kann, nicht aber streng entscheiden könne, ob eine Waare verfälscht sei. Das von Jean zum Füllen des äufseren Behälters des Apparates angewandte Oel, das keine Brechung zeigt, läfst sich nach Burford durch Lardöl ersetzen. *Tr.*

E. Meifsl. Die Reichert-Meifsl'sche Butterprüfungsmethode und die Buttercontrole[2]). — Verfasser bespricht die in Folge der vielen abgeänderten Verfahrungsweisen bei der Prüfung der Butter eingetretene Unsicherheit. Als unterste Grenze der Reichert-Meifsl'schen Zahl hat sich die Zahl 26 bewährt, Butter mit der Zahl unter 24 ist verdächtig, aber nicht zu beanstanden, wenn sonstige Untersuchungen oder Nachrichten zu Gunsten derselben sprechen. Der durch Soxhlet geführte Nach-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 411. — [2]) Chem. Rundsch. 1897, S. 127.

weis, dafs durch die Art der Fütterung der Kühe die Zahl sehr erniedrigt werden kann, wird berücksichtigt, doch soll bei abnorm niedriger Reichert-Meifsl'scher Zahl der Nachweis, dafs dieselbe durch die Wirthschaftsweise der Producenten bedingt sei, diesem zugeschoben werden. Schliefslich wendet sich Verfasser gegen ein Gutachten Wollny's [1]). *Bl.*

E. Wrampelmeyer. Die Bestimmung aller flüchtigen Fettsäuren in der Butter [2]). — Durch Verfassers Methode werden die Unannehmlichkeiten der Reichert'schen bezw. Reichert-Wollny-schen Methode, nämlich, dafs nur ein Theil der flüchtigen Fettsäuren bestimmt wird, und dafs der beim Verseifen benutzte Alkohol nicht ganz entfernt werden kann, beseitigt. 5 g der filtrirten Butter werden in einem geräumigen Kolben mit 20 ccm Glycerin-Natronlauge (20 ccm 50 proc. Natronlauge und 180 ccm Glycerin) unter Umschwenken bis zur Bildung einer klaren Seife erwärmt, hierauf werden 250 ccm ausgekochtes Wasser zugefügt, einige Tropfen Lackmus und 50 ccm verdünnte Schwefelsäure (20 ccm concentrirte Säure im Liter) zugesetzt, worauf im Dampfstrom destillirt wird, unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln gegen Uebers pritzen. Es werden $1^1/_2$ Liter übergetrieben und in zwei Portionen zu 1 und zu $^1/_2$ Liter aufgefangen. Nach Abfiltriren der mitdestillirten festen Fettsäuren wird von jeder der beiden Portionen die Hälfte zur Titration verwendet. Das Resultat eines Blindversuches ist abzuziehen. *Bl.*

C. B. Cochran. Die Auffindung fremder Fette in Schmalz und Butter [3]). — Eine unter Erwärmen hergestellte Lösung von 2 ccm des geschmolzenen Fettes in 22 ccm Amylalkohol wird erkalten gelassen; aus der Höhe der ausgeschiedenen Krystallschicht lassen sich bereits Schlüsse ziehen (Schmalz 4 cm, Rindstalg 16 cm). Die Krystalle werden aus Aether umkrystallisirt und mikroskopisch geprüft. 5 Proc. Rindstalg im Schweineschmalz sind noch durch ihre Krystallausscheidung nachweisbar. Hammeltalg verhält sich wie Rindstalg. Butter und Margarine läfst sich auf obige Weise ebenfalls unterscheiden, doch sind die Krystallisationen weniger different; die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Eine Tabelle fafst die Resultate zusammen. *Bl.*

H. Bremer. Eine einfache und sichere Methode zur Butterprüfung [4]). — Verfasser verwendet ein Verfahren, das auf dem

---

[1]) Oesterr. Molkereizeit. 1896, S. 159. — [2]) Landw. Vers.-Stat. **49**, 215—218. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 796—799. — [4]) Milchzeit. **26**, 225—227; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1130—1131.

Princip von Köttsdorfer begründet ist. Um blinde Versuche und complicirte Rechnungen zu ersparen, werden Lösungen von bestimmter Concentration und ein für diese Concentrationen graduirter Apparat, der auf 5 g Butterfett berechnet ist, verwendet. Die Verseifungslauge enthält in 10 ccm 1,275 g KOH; die zum Zurücktitriren dienende Säure ist so eingestellt, dafs 127,5 ccm 10 ccm Lauge entsprechen. Bei 5 g Butterfett würden 1,275 g KOH der Verseifungszahl 255 entsprechen. Die auf der Säurebürette eingravirten Verseifungszahlen beginnen mit 235, da die Verseifungszahl des Butterfettes sehr selten 235 übertrifft. Von der Einstellungsmarke 0, die der Verseifungszahl 255 entsprechen würde, bis zur Verseifungszahl 235 fafst die Bürette 10 ccm, die folgenden 5 ccm von der Verseifungszahl 235 bis 225 zeigen echtes Butterfett an, die letzten 2,5 ccm von 225 bis 220 verdächtiges Butterfett. Die Eintheilung erstreckt sich bis zur Verseifungszahl 185, für gefälschte Butter von 220 bis 198, für Margarine von 198 bis 190. Das specifische Gewicht des Butter- oder Mischbutterfettes sinkt mit der Abnahme der niederen Fettsäuren. Wird deshalb Mischbutterfett oder Margarinefett mit der für 5 g Butterfett geaichten Pipette abgemessen, so mifst man nicht genau 5 g ab. Um diesen Fehler zu berichtigen, ist die Scala von 220 bis 190 entsprechend verschoben; die Bürette fafst daher von 220 bis 190 nicht 15, sondern 16,5 ccm. Zum Abmessen des Fettes und der Verseifungslauge dienen besonders präcisirte Pipetten, ebenso besondere Kölbchen zum Verseifen. Die Methode wird, wie folgt, ausgeführt. Das Fett wird durch ein Colirtuch filtrirt, in ein Becherglas gegeben, dieses fünf Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und die Pipette nach wiederholtem Ausspülen mit Fett bis zur Marke gefüllt. In das Kölbchen bringt man nun sorgfältig den Inhalt der Pipette, ferner 10 ccm Verseifungslauge und erhitzt auf dem Wasserbade unter jeweiligem Umschütteln, bis das Fett völlig blank gelöst ist, und titrirt dann mit Säure zurück. *Tr.*

L. Drumel. Beitrag zur Butteranalyse[1]). — Bei Untersuchung von 30 Proben reiner Butter beobachtete Verfasser, dafs diese Butter sich in der Wärme entfärbte und in der Kälte das Aussehen von Schweineschmalz annahm. Margarine entfärbt sich dagegen in der Hitze nicht. Die Entfärbung der Butter erfolgt auch in solchen Fällen, in denen die Butter mit den üblichen Farbstoffen (Möhrensaft, Orleans) gefärbt ist. Nur die selten im

[1]) Rev. intern. falsif. **10**, 54—55; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1078.

Handel vorkommenden Margarinesorten, die aus Neutralfett hergestellt sind, theilen das Verhalten der Butter in der Hitze. Mischungen von Butter und Margarine behalten ihre Färbung, je nach dem Gehalt an Margarine, bei. *Mt.*

H. Schrott-Fiecht. Die latente Färbung der Margarine [1]). — Für die Verwendung des Sesamöles spricht, dafs dasselbe nicht gesundheitsnachtheilig ist und dafs dasselbe sich schon in so geringer Menge nachweisen läfst, wenn nur 5 Proc. Margarine der Butter beigemischt sind. Gegen die Verwendung spricht, dafs a) nicht vollkommen gereinigtes Furfurol durch die Einwirkung einer starken Schwefel- oder Salzsäure *allein* schon roth wird, b) wässeriges reines Furfurol mit etwas Salzsäure vermischt schon durch die Einwirkung des Lichtes sich röthet, c) auch das zur Färbung der Butter benutzte Dimethylamidoazobenzol (Buttergelb) auf Zusatz von Säure die rothe Färbung giebt. Besser als das Sesamöl ist das Phenolphtaleïn für die latente Färbung der Margarine geeignet. *Hf.*

A. Partheil. Die Kennzeichnung der Margarine mit Dimethylamidoazobenzol [2]). — Da das von Soxhlet zur Kennzeichnung der Margarine vor längerer Zeit vorgeschlagene Phenolphtaleïn sich aus gewissen Gründen nicht bewährt hat, ist vom Verfasser das Dimethylamidoazobenzol empfohlen worden. Verfasser schlägt vor, 1 g dieser in Oel gelösten Substanz auf 100 kg fertiger Margarine zu verwenden und dieses Erkennungsmittel der Rahm-Fettmischung zugleich mit der nöthigen Butterfarbe vor dem sogenannten Verbuttern zuzusetzen. Beim Verrühren einer bohnengrofsen Menge der so gekennzeichneten Margarine mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure tritt eine deutliche Rosafärbung ein. Das Gesundheitsamt will 2 g Dimethylamidoazobenzol auf 100 kg Margarine verwendet haben, während andererseits die Vereinigung deutscher Margarinefabrikanten die Menge bis auf 2 bis 5 g für 1000 kg herabdrücken möchte. Nach Versuchen des Verfassers genügt 1 g der Erkennungsmittel. Aufser Schwefelsäure zeigen auch andere Mineralsäuren diesen Farbenumschlag, nicht aber organische Säuren, wie Essigsäure und Oxalsäure. Beim blofsen Aufbewahren einer so gekennzeichneten Butter tritt keine Rosafärbung auf, wohl aber auch noch nach langer Zeit bei Zusatz von Schwefelsäure. Nach Versuchen von Munk ist eine so gekennzeichnete Margarine in keiner Weise schädlich. Vor dem Phenolphtaleïn hat das Dimethylamidoazo-

[1]) Milchzeitg. **26**, 746. — [2]) Apoth.-Zeitg. **12**, 220.

benzol den Vorzug, sich nicht auswaschen zu lassen. Den Vorschlag von Bremer, der Margarine 5 Proc. Sesamöl zuzusetzen und dieses dann mit alkoholischer Furfurolschwefelsäure nachzuweisen, hält Verfasser, wenigstens nicht für den Haushalt, praktisch. *Tr.*

H. Bremer. Zur Erkennung der Margarine [1]). — Verschiedene Vorschläge sind schon gemacht worden, die zur Margarinekennzeichnung dienen sollen, so hat man Phenolphtaleïn sowie Dimethylamidoazobenzol empfohlen. Verfasser schlägt einen Zusatz von 5 Proc. Sesamöl zur Margarine und allen Kunstspeisefetten vor und empfiehlt zum Nachweis des Sesamöles die Baudouin'sche Reaction, die er jedoch in anderer Weise, als sonst üblich, anstellt, da die in der Margarine enthaltenen Eiweifskörper mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure auch eine Rothfärbung bedingen. Das von Bremer angewandte Reagens besteht aus einer unter Kühlung bereiteten Mischung von je 50 ccm reinen Alkohols und reiner concentrirter Schwefelsäure, der nach dem Abkühlen zehn Tropfen Furfurol zugefügt werden. Wird sesamölhaltige Margarine mit einem Tropfen dieses Reagens berührt, so entsteht nach ein bis zwei Minuten eine kirschrothe Färbung. Diese Färbung soll von der Einwirkung des Furfurols auf einen alkoholhaltigen Harzbestandtheil des Sesamöles herrühren. Eiweifskörper und reine Butter sollen mit genanntem Reagens keine Rothfärbung geben. Bei der Baudouin'schen Reaction wird durch Einwirkung der Säure auf Zucker auch zunächst Furfurol gebildet. *Tr.*

P. Soltsien. Weitere Bemerkungen zum Nachweise von Sesamöl in Margarine und Butter [2]). — Bezugnehmend auf eine Mittheilung von Raumer, wonach auch eine mit Curcuma gefärbte Butter mit Salzsäure eine Rothfärbung giebt, die zu Täuschungen veranlassen könnte, theilt Verfasser mit, dafs, wenn man mit Curcuma gefärbtes und geschmolzenes Fett mit einer Salzsäure (1,125) schüttelt, wie zum Ausschütteln vorgeschrieben ist, keine Färbung eintritt, während allerdings Salzsäure (1,19) roth gefärbt wird. Diese Rothfärbung der Salzsäure verschwindet jedoch bald wieder, während die Rothfärbung, die vom Sesamöl herrührt, auch noch beim Verdünnen mit Wasser bestehen bleibt. Mit Zinnchlorür giebt ein mit Curcuma gefärbtes Fett schon bei gelinder Temperatur eine carmoisinrothe Färbung. Sesamöl erzeugt mit Zinnchlorür eine gleiche Färbung jodoch erst beim Er-

[1]) Pharm. Centr.-H. **38**, 169. — [2]) Pharm. Zeitg. **42**, 846.

hitzen im siedenden Wasserbade, die abgeschiedene Zinnlösung bleibt tagelang gefärbt, die durch Curcuma hervorgerufene Färbung hingegen verschwindet sowohl beim Verdünnen mit Wasser als auch beim Erwärmen mit siedendem Wasser. In zweifelhaften Fällen wird es daher rathsam sein, auf die Anwesenheit von Curcumafarbstoff mit Alkalien oder mit Borsäure zu prüfen. *Tr.*

P. Soltsien. Zur Prüfung der Margarine auf den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl [1]). — Die Erwärmungstemperatur darf nicht überschritten werden, weil sich zu heifse Salzsäure beim Schütteln mit dem Fettgemische bräunt. Ferner entzieht Salzsäure der Margarine denjenigen Bestandtheil, auf dessen Nachweis im Sesamöl sich die hinterher auszuführende Reaction mit Furfurol gründet, und zwar geschieht dieses um so vollständiger, je öfter die Säure angewendet wird. Beim Schütteln von Sesamöl mit zucker- oder furfurolhaltiger Salzsäure färbt sich nicht das Oel, sondern die Säure roth. Wenn durch diese Umstände die Prüfung des ausgeschüttelten Fettes kein genügend sicheres Resultat giebt, so empfiehlt sich eine Prüfung mit Zinnchlorür. Gleiche Raumtheile des filtrirten heifsen Fettes und der Zinnchlorürlösung werden in einem Reagensglase einmal stark durchgeschüttelt; darauf wird das Glas so lange in siedendes Wasser gesenkt, bis sich die Zinnchlorürlösung oben abgeschieden hat. Der Vortheil liegt neben der schnellen Ausführbarkeit der Methode darin, dafs durch die Zinnchlorürlösung vielleicht vorhandene, Salzsäure röthende zugesetzte Farbstoffe (Methylorange, Tropanolin) entfärbt werden, somit nicht mehr störend wirken können. *Hf.*

V. Villavecchia und G. Fabris. Ueber einige Substanzen im Sesamöl und ihre Beziehung zu der charakteristischen Farbenreaction dieses Oeles [2]). — Die Vermuthung, dafs die Veranlassung der Baudouin'schen Reaction des *Sesamöles* das Furfurol sei, hat sich bestätigt. Zum Nachweis des Sesamöles verwendet man eine 1 proc. Lösung von Furfurol in 95 proc. Weingeist und Salzsäure; nur Sesamöl giebt die Reaction. Es wurden folgende Substanzen aus dem Sesamöle abgeschieden: 1. *Sesamin*, $(C_{11}H_{12}O_3)_2$, krystallisirt in farblosen Nadeln, giebt die Furfurolreaction nicht, 2. ein höherer Alkohol, $C_{25}H_{44}O + H_2O$, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, giebt auch nicht die Furfurolreaction, 3. ein dickes, geruchloses Oel; dieses ist der Träger der Furfurolreaction. *Ld.*

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 494—495. — [2]) Annali del Lab. chim. centr. delle Gabelle 3, 13—26; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 772—773.

A. Forster und R. Riechelmann. Zur Vorprüfung von Käse[1]). — Aus einer dünnen Scheibe des Käses werden durch Parallelschnitte streichhölzchenstarke Stücke geschnitten und etwa 3 bis 5 g derselben in den unteren weiten Theil eines Gerberschen beiderseits offenen Butyrometers gebracht. Nach dem Verschliefsen der unteren Oeffnung des Butyrometers mit einem Kautschukpfropfen läfst man ca. 6,5 ccm kochend heifses destillirtes Wasser einfliefsen, schüttelt, läfst dann 6,5 ccm Schwefelsäure von 1,820 bis 1,825 spec. Gew. zufliefsen und schüttelt bis zur Auflösung des Käses; der Käse löst sich um so schneller, je feiner er zerschnitten und je geringer die angewandte Menge ist. Hierauf stellt man das Butyrometer hin, füllt mit heifsem destillirtem Wasser bis zum oberen Ende des graduirten oberen Theiles des Butyrometers und überläfst, ohne umzuschütteln, das Butyrometer der Ruhe. In kürzester Zeit scheidet sich an der Oberfläche des aufgefüllten Wassers meist so viel Fett ab, dafs man einen Tropfen desselben zur Prüfung im Refractometer abheben kann. Will man den Procefs des Aufsteigens der Fettkügelchen beschleunigen, so schüttelt man nach dem Auffüllen mit Wasser sofort um, setzt den oberen Stopfen auf und centrifugirt. *Hf.*

von Raumer. Zur Charakterisirung des aus Käsesorten isolirten Fettes zum Zwecke des Nachweises von Margarinkäsen[2]). — Das durch directe Extraction der Käse gewonnene Fett ist zum Nachweis von Margarine unbrauchbar, da es besonders bei stark gereiften Käsen sehr bedeutende Mengen freier, durch die Zersetzung der Käsesubstanz entstandener Fettsäuren enthält. Verfasser verreibt den Käse (40 g) mit Wasser, setzt zu der dünnen Emulsion 25 ccm Kupfervitriollösung und filtrirt den entstehenden Niederschlag. Derselbe wird nach dem Auswaschen mit Petroläther extrahirt, und das Fett durch Verdampfen eines aliquoten Theils der Petrolätherlösung gewonnen. Dieses Fett verhält sich bei der Prüfung nach Reichert-Meifsl ganz wie reines Butterfett, und hat auch nicht den intensiven Geruch des direct extrahirten. Verfasser untersuchte ferner das aus dem Filtrate vom Kupferniederschlag gewonnene Fett; dasselbe enthält Fettsäuren, die eine hohe Reichert-Meifsl'sche Zahl geben, so dafs bei directer Extraction eine viel zu hohe Zahl gefunden werden mufs. *Bl.*

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 159—161. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 77—82.

Rudolf Hefelmann. Schneller Nachweis von Margarine im Käse [1]). — 20 bis 50 g, wenn weich, unter Sandzusatz zerriebener Käse werden in Proberöhrchen (20 cm Länge, 2,5 cm Weite), die ganz ins kochende Wasserbad tauchen, mit 20 bis 25 ccm concentrirter Salzsäure erhitzt. Ueber der braunen oder violetten Caseïnlösung schwimmt nach einer halben Stunde das Fett, von dem nach klarem Absitzen mittelst eines Röhrchens Proben gezogen werden, die im Butterrefractometer geprüft werden. Eine nähere Untersuchung des Fettes wird erst nöthig, wenn die Refractometerzahlen um mehr als 3,5 über der Verdachtsgrenze liegen. Bei sehr mageren Käsen scheidet sich das Fett zuweilen nicht klar ab, dann mufs durch Zusatz von Petroläther nachgeholfen werden. Doch ist diese kaum nothwendig, da sehr magere Margarinkäse im Handel nicht vorkommen. Fette, die sehr niedrige Refractionen zeigen (in Folge Gehaltes an niederen Fettsäuren, von der Zersetzung des Caseïns herrührend), geben nach dem Entsäuern normale Zahlen. *Bl.*

H. Bremer. Ueber den Nachweis von Margarine im Käse [2]). — Die Abscheidung des Fettes aus dem Käse geschah auf verschiedenen Wegen, durch Extraction mit Aether, nach Henzold mit 5 proc. Kalilauge, nach v. Raumer durch Ausfällung mit Kupfersulfat, durch Ausschmelzen bei 80°, durch Ausschütteln mit Wasser und mit angesäuertem Wasser. Im ersten Falle gehen fremde Bestandtheile mit in Lösung, die das Resultat beeinflussen. Ausschütteln mit Lauge giebt häufig Emulsionen, aufserdem gehen die freien Fettsäuren vollständig und Neutralfett theilweise verloren. Auch nach v. Raumer geht von den freien Säuren viel verloren. Ausschmelzen bewährte sich bei Fettkäsen gut. Ausschütteln mit Wasser oder angesäuertem Wasser gab stets gute Resultate. Die Anwendung der Centrifuge ist vortheilhaft. Die verschiedenen Abscheidungsmethoden beeinflussen die Zusammensetzung des abgeschiedenen Fettes, bei frischem Käse wenig, wohl aber bei reifem. Bestimmt wurde Refraction, Säuregrad, Verseifungszahl, Reichert-Meifsl'sche Zahl, Jodzahl und Fettmenge auf 100 g Käse. Für die Erkennung der Margarine schlägt Verfasser, da Margarine fast ausnahmslos aus Rindstalg und Pflanzenölen hergestellt wird, die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren vor, welche bei Butter 95 nicht überschreitet, bei Margarine ca. 110 beträgt. *Bl.*

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 117—120; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1002. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 51—53; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 886—887.

Henry Bailey. The determination of unsaponifiable oil in greases with a lime base [1]). — Man kocht 10 g der Probe mit überschüssiger verdünnter Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung der Kalkseife, filtrirt durch ein dichtes, vorher mit Wasser angefeuchtetes Filter und wäscht die auf dem Filter bleibende ölige Schicht bis zur Entfernung der letzten Spuren von Salzsäure mit heifsem Wasser. Darauf durchstöfst man das Filter, spült mit wenig Wasser in ein Becherglas, verseift mit 2 g Kaliumhydrat und wenig Alkohol, versetzt nach dem Verdampfen des letzteren mit 100 ccm Wasser und erwärmt bis zum Klarwerden der Flüssigkeit. Dann werden die unverseifbaren Stoffe im Scheidetrichter mit Aether oder Petroläther extrahirt, die ätherische Schicht wird von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit heifsem Wasser gewaschen, der Aether verdampft und der Rückstand getrocknet und gewogen. *Mt.*

John Landin. Bestimmung eines Harzgehaltes in Fetten und Seifen [2]). — P. Cornette hat im Vorjahr ein Verfahren [3]) zur Trennung der Harz- und Fettsäuren angegeben, dessen Basis, die Löslichkeit des harzsauren Natrons in gesättigter Kochsalzlösung, aber nach Verfasser nicht stichhaltig ist. Hingegen beschreibt Verfasser die folgende Modification des Twitchell-Wilson'schen Verfahrens [4]) als zuverlässig. 2 bis 3 g des Gemisches von Harzsäuren und Fettsäuren (z. B. aus Seifen durch Salzsäure abgeschiedene Säuren) werden in 25 bis 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Die Fettsäuren werden vollständig esterificirt und scheiden sich ab, die Harzsäuren bleiben unverändert. Nach einiger Zeit wird mit 100 bis 125 ccm heifsem Wasser versetzt und im Scheidetrichter mit 50 bis 75 ccm Petroläther behandelt. Die Petrolätherlösung wird mit einer Lösung von 0,5 g Aetzkali in 5 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser geschüttelt, bis das Harz verseift ist. Die erhaltene wässerige Seifenlösung wird mit Salzsäure zerlegt und die Harzsäure gewogen. *Bl.*

Gr. Klopine. Dosage du phénol dans les savons [5]). — 10 g Seife werden zerschnitten in einen $^1/_2$-Literkolben gefüllt, dazu einige Stücke Bimsstein und 200 ccm Schwefelsäure (5 : 100) gegeben und dieses Gemisch im Dampfstrom destillirt. 100 ccm des Destillates werden filtrirt zur Entfernung von mit übergegangenen Fetten; das Filter wird ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht

---

[1]) Chem. News **76**, 174. — [2]) Chemikerzeit. **21**, 25. — [3]) JB. f. 1896, S. 2227. — [4]) JB. f. 1891, S. 2525. — [5]) J. Pharm. Chim. **6**, 165—166.

mehr sauer reagirt; darauf wird mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt, bis die von der ätherischen Lösung getrennte wässerige Lösung mit einem Tropfen alkoholischer Eisenchlorürlösung keine Violettfärbung mehr giebt. Der Aether wird verdunstet und das zurückbleibende Phenol gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmt. *Hf.*

G. Frerichs. Zur Prüfung der Sapo medicat. nach dem D. A. B.[1]). — Verfasser fand, dafs eine Probe von Sapo medic., die vollkommen den Anforderungen des D. A. B. entsprach, besonders die Probe auf freies Alkali mit Phenolphtaleïn sehr gut aushielt, mit kohlensaurem Salz verunreinigt war. Die Kohlensäure wurde durch Erwärmen der Seife mit Schwefelsäure ausgetrieben und mittelst Barytwasser nachgewiesen. Gegen Lackmus zeigte die Seife eine stark alkalische Reaction. Vermuthlich hat die Seife ursprünglich freies Alkali enthalten und ist dieses durch das Trocknen und Pulvern an der Luft in kohlensaures Salz verwandelt worden. Es entspricht daher die vom D. A. B. vorgeschriebene Prüfung nicht den berechtigten Anforderungen. *Tr.*

R. Moreschini. Beitrag zur Kenntnifs der Seifenanalysen[2]). — Verfasser hat in einigen Seifen von bekannter Darstellungsweise die Fettsäuren, die flüchtigen Fettsäuren, die Säurezahl und die Jodzahl bestimmt. In Harzsäuren enthaltenden Seifen müssen die Harzsäuren vor der Bestimmung der Jodzahl bestimmt und entfernt werden. Die Harzsäuren werden nach Gladding's Methode oder nach derjenigen von Twitchell bestimmt, entfernt werden sie nach der zuletzt genannten Methode. *Tr.*

Wm. Waltke u. Cie. Bestimmung von freiem Aetzalkali und Alkalicarbonat in Seifen mit und ohne Anwendung von Alkohol[3]). — Beim Trocknen der Seifen bei 110° bis zum constanten Gewicht absorbirt die Seife so viel Kohlensäure, dafs der gröfste Theil des darin enthaltenen Aetznatrons in Carbonat verwandelt wird; deshalb ist dieses Trocknen zu verwerfen. Zur Bestimmung des freien Aetznatrons werden 5 g frischer Seife in einem Erlenmeyerkolben mit ca. 75 ccm Alkohol auf dem Wasserbade gelöst, wobei der Kolben mit einem Kork verschlossen ist, der eine mit Natronkalk gefüllte Röhre trägt. Man filtrirt in einem Dampftrockenschrank möglichst schnell ab, wäscht mit heifsem Alkohol aus und titrirt bei Gegenwart von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{10}$-Schwefel-

[1]) Apoth.-Zeitg. **12**, 177. — [2]) Ann. d. Lab. chim. centr. delle Gabelle 3, 107—108; Ref.: Chem. Centr. 68 II, 992. — [3]) Chemikerzeit. **21**, 137.

säure das freie Aetznatron. Den Filterrückstand behandelt man mit Wasser und titrirt in dem Filtrat nach Zusatz von Methylorange mit $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure das kohlensaure Natron. Zur Bestimmung des freien Aetznatrons kann man auch in folgender Weise verfahren: 5 g Seife werden in einem geräumigen Kolben in etwa 250 ccm heifsem Wasser gelöst; der Kolben ist mit einer mit Natronkalk gefüllten Kugelröhre zu versehen. Alsdann gieſst man die Seifenlösung allmählich unter ständigem Umrühren in ca. 100 ccm einer 5 proc. Chlorbaryumlösung; darauf wird filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und in dem Filtrat nach Zusatz von Phenolphtaleïn das freie Aetznatron mit $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure titrirt. Zur Bestimmung des kohlensauren Alkalis bringt man 5 g Seife mit 15 bis 20 ccm Wasser auf dem Sandbade in Lösung, läſst über dieselbe einen constanten Kohlensäurestrom streichen und trocknet unter fortwährendem Umrühren so lange, bis beinahe alles Wasser entwichen ist; dann trocknet man bei 110° bis zum constanten Gewichte und erhält so den Wassergehalt der Seife. In einem aliquoten Theile wird die Kohlensäure bestimmt, woraus sich die Summe des kohlensauren und freien Aetzalkalis (letzteres auch als Carbonat) berechnet. *Hf.*

Hurst. Analyse des savons[1]). — 5 g Seife werden zur Feststellung des Wassergehaltes bei 100° getrocknet. Der Trockenrückstand wird mit Petroläther extrahirt und darauf der Extractionsrückstand mit Alkohol behandelt. In der alkoholischen Lösung titrirt man mit Normal-Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphtaleïn das freie Alkali; sodann verdünnt man mit Wasser, verjagt den Alkohol und titrirt nun unter Zusatz von Methylorange das gebundene Alkali mit Normal-Schwefelsäure. Durch Zusatz von überschüssiger Säure und Kochen scheidet man die Fettsäuren ab; in der Lösung befindet sich das Glycerin, welches in der Weise gewonnen wird, daſs man nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Alkohol extrahirt und den alkoholischen Auszug nach dem Verjagen des Alkohols bestimmt. Die Fettsäuren werden getrocknet und gewogen. Die eine Hälfte des Rückstandes wird in Alkohol gelöst, unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit alkoholischer Natronlauge titrirt und aus der verbrauchten Menge der letzteren das Molekulargewicht der Fettsäuren berechnet. In der zweiten Hälfte

[1]) Rev. intern. falsif. **10**, 134.

bestimmt man das Harz nach Gladding, indem man in Aether löst, mit Silbernitrat fällt und den Niederschlag durch Schwefelsäure zersetzt. Der anfänglich in Alkohol unlösliche Rückstand enthält Natrium- bezw. Kaliumcarbonat, -chlorid, -sulfat und Silicat, sonstige Mineralstoffe und Stärke. In der wässerigen Lösung bestimmt man die Carbonate, Chloride und Sulfate, in der salzsauren Lösung die Silicate; die Stärke ermittelt man durch Fehling'sche Lösung. *Hf.*

Cavalli. Ueber den Nachweis der Verfälschung des Olivenöls mit Sesamöl [1]). — Verfasser schlägt an Stelle der von Baudouin angegebenen und von Carlinfanti modificirten Reaction die nachfolgende vor. 6 ccm des zu prüfenden Oeles werden im Reagensglase mit einer Mischung von 3,5 ccm HCl und 2,5 ccm HNO_3 geschüttelt, so dafs keine Emulsion eintritt. Reines Sesamöl zeigt erst eine Blaufärbung, die in Grün und schliefslich in Roth übergeht. Diese Rothfärbung tritt auch mehr oder minder stark bei Gemengen von Olivenöl mit Sesamöl ein, zum mindesten sieht man, wo die beiden Flüssigkeiten sich berühren, einen rothen Ring. Die Färbung verschwindet rasch. *Tr.*

Dupont und Charabot [2]). Den *Schwefelgehalt in Olivenöl* haben Verfasser dadurch nachgewiesen, dafs sie eine Probe des Oeles, dessen Herkunft unzweifelhaft war, mit Wasserdampf destillirten. Das übergegangene Oel wurde mit Aether extrahirt und gab das ätherische Extract nach Abdunsten des Aethers einige Tropfen einer öligen Flüssigkeit, die einen unangenehmen Geruch zeigte. Dieses Product wurde mit Salpetersäure und Kaliumchlorat oxydirt und lieferte schliefslich mit Chlorbaryum einen Niederschlag von Baryumsulfat. *Tr.*

F. Canzoneri. Alcune osservazioni sugli olii di oliva delle Puglie [3]). — Frisches Puglieser *Olivenöl* schmeckt oft bitter und kratzend, wie altes, ranziges Oel, dieser Uebelstand verschwindet mit der Zeit. Aus solchem schlecht schmeckenden Oele wurden abgeschieden: *Camphene*, *Eugenol*, *Catechin*, *Pyrocatechin*, *Gallussäure*, *Tannin* und eine neue Substanz, die durch Ammoniak roth, durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Der gröfsere Theil der untersuchten Oele gab mit dem Reagens von Baudouin (Furfurol, Zucker und Salzsäure) die für Sesamöl charakteristische Reaction, ein Theil der Oele gab sie nicht. Auch altes Sesamöl gab mit

[1]) Giorn. Farm. Chim. **46**, 57—58; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 521. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 341. — [3]) Gazz. chim. ital. **27**, II, 1—5.

diesem Reagens nicht die sonst für Sesamöl als charakteristisch geltende Reaction. *Ld.*

A. Schöttler. Ueber Haselnufsöl [1]). — Das zur Untersuchung dienende Oel wurde durch Auspressen der Haselnüsse ohne Anwendung von Wärme unter einem Drucke von 75 Atm. gewonnen und betrug die Ausbeute an Oel 50 bis 55 Proc. Es besitzt eine goldgelbe Farbe, milden Geruch, das spec. Gew. 0,916 bei 15°; die Jodzahl wurde zu 87, die Verseifungszahl zu 187, die Hehner'sche Zahl zu 95,5 und die Reichert-Meifsl'sche Zahl zu 0,99 ermittelt. Bei der Elaidinprobe liefert es eine feste weifse Masse. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren lag bei 19 bis 20°, der Brechungsindex beträgt 1,46878. Zur Ermittelung der Zusammensetzung des Oeles wurde es mit alkoholischer Kalilauge verseift. Es ergab sich, dafs das Haselnufsöl zum gröfsten Theile aus den Glyceriden der Oelsäure und Palmitinsäure besteht, letztgenannte Säure ist jedoch nur in sehr geringer Menge vorhanden. *Tr.*

Emil K. Blümml. Japanisches Holzöl [2]). Dieses in China und Japan durch Auspressen der Samen von *Aleurites cordata* gewonnene Oel wird als Lack und zu Beleuchtungszwecken verwendet. Die Analyse desselben gab folgende Werthe: Dichte bei 15,5° 0,8385, Erstarrungspunkt um —17°, Hübl's Jodzahl 165,7, Verseifungszahl 194, unlösliche Fettsäuren 96,4 Proc., unverseifbarer Antheil 0,44 Proc., Reaction der specifischen Temperatur 372, freie Fettsäuren 3,84 Proc. *Ld.*

B. A. van Ketel u. A. C. Antusch. Ueber die Jodzahl des Leinkuchenfettes [3]). — Verfasser wenden sich gegen eine Kritik Mastbaum's [4]) seiner schon im Vorjahre in derselben Zeitschrift veröffentlichten Abhandlung. *Bl.*

Walther Lippert. Zur Untersuchung von Leinöl [5]). — Die Mittheilung ist wesentlich polemischen Inhalts. *Bl.*

H. Amsel. Zur Untersuchung von Leinöl [Berichtigung] [6]). — Betrifft vorstehende Kritik Lippert's [7]). *Bl.*

Ferdinand Ulzer und Rudolf Defris. Ueber das Verhalten der Schellackharzsäuren bei der Trennung von Fettsäuren und Harzsäuren nach Gladding und nach Twitchell [8]). — Die Schellackharzsäuren verhalten sich anders als die Fichtenharzsäuren. Die Silbersalze der ersteren sind in Aether fast unlöslich,

[1]) Apoth.-Zeitg. **11**, 533—534. — [2]) Deutsche Chemikerzeit. **12**, 419. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 210. — [4]) Dieser JB., S. 2226. — [5]) Daselbst, S. 2232. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 306—307. — [7]) Daselbst, S. 369. — [8]) Zeitschr. anal. Chem. **36**, 24—27.

im Gegensatz zu den der letzteren. Die Untersuchung der Harzsäuren nach Gladding ergab in einer Schellackprobe, die fast vollständig verseifbar war, nur 13,76 Proc. Harzsäuren, so dafs sich also die Schellackharzsäuren bei der Trennung nach Gladding's Methode den Fettsäuren ähnlich verhalten. Bei dem Twitchell'schen Veresterungsverfahren zeigte sich ebenfalls ein den Fettsäuren ähnliches Verhalten der Schellackharzsäuren, insofern als sie theilweise verestert werden. Verfasser untersuchten auch die Harzsäuren von Angola- und Cowrie-Copal, die nach Gladding nicht quantitativ untersucht werden konnten, und nach Twitchell geprüft ca. 86 Proc. Harzsäure ergaben. *Bl.*

H. Amsel. Ueber feste und flüssige Siccative[1]). — Nach einer Auseinandersetzung mit Weger[2]) kommt Verfasser auf die Benennung der Firnisse und schlägt neuerdings die Bezeichnung ungekochten Firnifs für den durch Erhitzen von Leinöl mit harzsauren Metalloxyden bereiteten und gekochten Firnifs, für den durch Kochen von Leinöl und Metalloxyden hergestellten vor. Entgegen Weger hält Verfasser die Untersuchung auf ungebundenes Harz für nöthig, sowohl wegen des Preisunterschiedes der Präparate, die kein freies Harz enthalten, von den harzhaltigen, als auch wegen der vermuthlichen geringeren Trockenfähigkeit der letzteren. Durch Fällung der verseiften Harze mit Metallsalzlösungen können fast chemisch reine Trockensubstanzen gewonnen werden. Wenn daher neben Bleisiccativen, die 28 Proc. Bleioxyd enthalten, auch solche mit nur 11 Proc. Bleioxyd im Handel vorkommen, gewinnt der Verdacht einer Verfälschung mit Harz Berechtigung. Verfasser bestimmte bei einer grofsen Zahl trockener Firnisse: 1. In Chloroform lösliche, 2. Alkohol lösliches, 3. gebundene und nicht gebundene Metalloxyde, 4. die Säurezahl, 5. die Verseifungszahl, 6. die Ammoniakreaction, 7. Feuchtigkeit. Die Ammoniakreaction giebt keinen sicheren Anhaltspunkt, da auch harzfreie Siccative Harzsäuren an Ammoniak abgeben. Durch Lösen der untersuchten Siccative in Terpentinöl, bis nichts mehr aufgenommen wurde und Bestimmung der Säurezahl in dem gewonnenen flüssigen Siccativ, läfst sich entscheiden, ob harzsaure oder ölsaure Metalloxyde vorliegen. Durch Erhitzen auf 150° wird in den flüssigen Siccativen das Terpentinöl bestimmt. In Bezug auf sehr viele Einzelheiten der Abhandlung mufs auf das Original verwiesen werden. *Bl.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 303—306 u. 344—347. — [2]) Vgl. JB. f. 1896, S. 829.

D. Holde. Die Jodzahl der Cacaobutter[1]). — Eine kurze Bemerkung zu den Arbeiten von Strahl und Filsinger. *Bl.*

F. Filsinger. Zur Jodzahl der Cacaobutter[2]). — Die Bemerkung von Karl Dieterich, dafs der Hinweis des Verfassers auf die durch Abspaltung freier Fettsäuren bedingte Erhöhung der Jodzahl der Cacaobutter wohl theoretisch richtig, aber praktisch nicht zutreffend sei, ist hinfällig, weil Dieterich nicht von einwandfreiem Material ausgegangen ist und auch eine Prüfung vor und nach der Entsäuerung unterlassen hat. *Hf.*

F. Filsinger. Die chemische Untersuchung der Cacaobutter[3]). — Neben der Prüfung auf Geruch und Geschmack sind zu bestimmen: die Jodzahl, die Verseifungszahl, die Säurezahl, der Schmelzpunkt, ferner sind eventuell vorzunehmen: eine refractometrische Prüfung, die Aether- und Aether-Alkoholproben von Björklund und Filsinger. Am wichtigsten ist die Jodzahl, welche zwischen 33,4 (Majola Guajaquil) und 37,5 (Samana) schwankt; schon geringe Zusätze von Cocosfett drücken dieselbe herab, während alle Talgfabrikate, sowie Sesamöl dieselbe erhöhen. Die Verseifungszahl (195) giebt nur über einen Zusatz von Cocosfett Aufschlufs. Die Säurezahl kann bis 40 bis 50° Burstyn steigen und beeinflufst in gleicher Weise die Jodzahl. Zur Schmelzpunktbestimmung bedient man sich zweckmäfsig der offenen Capillaren, eingetaucht in Wasser, und nimmt den Augenblick des Auftriebes von Fettsäulchen als den Schmelzpunkt; die gefüllten Röhrchen müssen wenigstens acht bis zehn Tage gelegen haben, um den wahren Schmelzpunkt erkennen zu lassen; ein unternormaler Schmelzpunkt ist nach weiteren drei bis vier Tagen zu controliren. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 32,0 und 33,6°. Die refractometrischen Untersuchungen haben bisher die Zahl 50 bei 35° C. ergeben. *Hf.*

R. Heise. Untersuchung des Fettes von Garcinia indica Choisy [sogen. Kokumbutter][4]). Genannte, zur Familie der Guttiferen gehörende Pflanze liefert ein Fett von gelblichweifser Farbe, brüchiger Beschaffenheit, das in Aether, Petroläther, Chloroform löslich ist und in Alkohol nur zum Theil sich löst. Das Fett schmilzt bei 41 bis 42°, schnell zum Erstarren gebrachtes Fett bei 32 bis 33°. Bei Zimmerwärme langsam zum Erstarren gebrachtes flüssiges Fett besafs einen Schmelzpunkt von 35 bis 36°, nach

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **36**, 163—164. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 212. — [3]) Daselbst, S. 34—36. — [4]) Arb. Kais. Ges.-A. **13**, 302—306; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 565.

längerer Aufbewahrung schmolz es bei 40°. Das specifische Gewicht beträgt $D_{15}^{40} = 0{,}8952$. Der Brechungsindex ist $n_D = 1{,}4628$ bei 25°, Verseifungszahl 191,3, Säurezahl 21,1, mittleres Molekulargewicht 282,0, flüchtige Fettsäuren 1,54, Hehner'sche Zahl 95,59 Proc., Aetherzahl 170,2, Neutralfett 89,5 Proc., Jodaddition 33,14, freie Säuren 10,5 Proc., flüchtige Säuren 0,57 Proc., Schmelzpunkt der unlöslichen Fettsäure 60 bis 61°, Erstarrungspunkt 59,4°. Das Fett besteht im Wesentlichen aus Oleodistearin neben etwas ranziger ungesättigter Säure. *Tr.*

G. De Negri und G. Sburlati. Ueber den chinesischen Pflanzentalg [1]). — Die den *Pflanzentalg* erzeugenden Pflanzen werden *Talgbäume* genannt, sie gehören zu verschiedenen botanischen Arten und Familien, unter ihnen hat der chinesische *Jaricon* genannte Baum die gröfste Bedeutung, sein botanischer Name ist *Croton sebiferum*. Der chinesische Talg ist eine Mischung des Fettes der Samen von diesem Baum mit dem Fette aus verschiedenen Arten von *Jatropha*. Es wurden zehn Proben von chinesischem Talg untersucht, sie waren weifs, fest, nur einige hatten einen Stich ins Grünliche, sie reagirten sauer, lösten sich in warmem absolutem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Das specifische Gewicht schwankte zwischen 0,9182 und 0,9217 und die Menge der aus 10 g Talg gewonnenen Fettsäuren zwischen 8,2 und 8,7 g. Es wurden ferner gefunden: der Schmelzpunkt zwischen 36,5 und 44,1°, der Gefrierpunkt zwischen 27,2 und 31,1°, der Schmelzpunkt der Fettsäuren zwischen 56,9 und 53°, der Gefrierpunkt der Fettsäuren zwischen 45,2 und 47,9°, die Verseifungszahl zwischen 198,5 und 202,2, die Verseifungszahl der Fettsäuren zwischen 202 und 209,5, die Jodzahl zwischen 28,5 und 37,74, die Jodzahl der Fettsäuren zwischen 30,31 und 39,5. Auch das Verhalten zu den verschiedenen Reagentien wurde geprüft. *Ld.*

S. Weinwurm. Ueber die Untersuchung von Bienenwachs [2]). — Die Grundlage für die Wachsuntersuchung, die Verseifung nach der Hübl'schen Methode, ist nach Verfasser gar nicht schwierig. Eine vollständige Verseifung des Wachses erzielt Verfasser, indem er den Alkohol auf dem Wasserbade vollständig abtreibt. Die Modification von Benedict und Mangold bietet gegenüber der Hübl'schen Methode keine Vortheile. Ueber abnorm hohe Säurezahlen finden sich auch bei echten Wachsen Literaturangaben, Verfasser konnte einmal bei einer vertrauens-

[1]) Chemikerzeit. **21**, 5—6. — [2]) Daselbst, S. 519—520.

würdigen Probe die abnorm niedere Säurezahl 17,8 constatiren; das Wachs hätte nach den bisherigen Erfahrungen als verfälscht gelten müssen. Weiter werden die Schwierigkeiten besprochen, Verfälschungen mit geringen Mengen von Wachscompositionen, die normale Hübl'sche Werthe liefern, auf die Spur zu kommen. Nur die Buisine'sche Methode, und zwar nur dann, wenn sowohl die Kohlenwasserstoffe, als auch der entwickelte Wasserstoff bestimmt wird, könnte in solchen Fällen Aufschluſs geben. Für die Prüfung auf Paraffin und Ceresin hat Verfasser eine Methode ausgearbeitet, die 2 bis 3 Proc. nachzuweisen gestattet. Die unverseifbaren Bestandtheile des Bienenwachses werden nämlich durch eine heiſse wässerige Glycerinlösung, die Zusätze von Paraffin und Ceresin nicht zu lösen vermag, in Lösung gehalten. 5 g Wachs werden unter Verdampfen des Alkohols verseift, dann werden 20 g Glycerin zugefügt, die Flüssigkeit wird bis zur vollständigen Lösung im Wasserbade erhitzt, mit 100 ccm kochendem Wasser versetzt, wobei reines Wachs eine durchsichtige bis durchscheinende Lösung giebt, durch die man gewöhnliche Druckschrift lesen kann. Bei 5 Proc. Ceresin oder Paraffin ist letzteres nicht der Fall. Bei geringerem Gehalte kann man durch Zusatz von Ceresin vor der Verseifung den Gehalt erhöhen, und so auch indirect bis zu 3 Proc. herab nachweisen. *Bl.*

Rob. Henriques. Ueber die Untersuchung von Bienenwachs [1]). — Weinwurm's oben besprochenes Verfahren wird so vereinfacht, daſs dasselbe in zehn Minuten Aufschluſs über Ceresin- oder Paraffinzusatz giebt. Ein erbsengroſses Stück Wachs wird im Reagensglas nach Leffmann-Beam mit 5 ccm alkalischer Glycerinlösung (25 ccm Aetznatron von 40° Bé. + 125 ccm Glycerin) übergossen und drei bis vier Minuten gekocht. Die anfangs klare Lösung trübt sich, Wasserdampf entweicht, plötzlich sammelt sich eine Oelschicht, die untere Flüssigkeit wird klar, und Glycerin beginnt zu destilliren. Man unterbricht das Erhitzen, gieſst in ein zweites Proberohr, verdünnt mit gleichem Volumen heiſsen Wassers, kocht auf und läſst erkalten. Die entstehende Gallerte ist bei reinem Wachs klar, oder nur sehr wenig getrübt, bei Gegenwart von mindestens 5 Proc. fremden Kohlenwasserstoffen ganz undurchsichtig. Bei 3 Proc. ist die Probe unsicher, man setzt dann, nach Weinwurm, weitere 3 Proc. zu und prüft wieder. *Bl.*

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 274—276; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 647—648.

Woy. Zur Untersuchung des Bienenwachses [1]). — Zur Vermeidung des Eingehülltwerdens der verseifbaren Antheile durch die unverseifbaren empfiehlt Verfasser lebhafte Bewegung der Flüssigkeit. Er erhitzt den Kolben ohne Schutz und schaltet vor den Rückflufskühler einen Müller'schen Extractor, um die Condensation gleichmäfsig zu machen (? d. Ref.). Die Verseifung ist in einer halben Stunde beendet. *Bl.*

B. Niederstadt. Zur Prüfung von Bienenwachs [2]). — Verfasser hält die Angaben, welche das D. A. B. zur Prüfung von Cera flava vorschreibt, nicht für genügend und verlangt, dafs man neben dem specifischen Gewichte und dem Schmelzpunkte die von Hübl ermittelten Säure-Aether-Verseifungs- und Verhältnifszahlen berücksichtigt. Für reines Wachs ist die Säurezahl ca. 20, die Aetherzahl 75 und die Verhältnifszahl 3,75. Diese Zahlen sind selbstredend nur Durchschnittszahlen, die durch Verunreinigungen des Wachses mehr oder weniger sich ändern. Nach Niederstadt kommen Abweichungen vor: Säurezahl 19,5 bis 23,5, Aetherzahl 73 bis 84, bei Verfälschungen mit Paraffin und Ceresin: Säurezahl 9, Aetherzahl 30,1, Verseifungszahl 40,1, Verhältnifszahl 3,45, spec. Gew. 0,952, Schmelzp. 52,5°, bei Verfälschung mit Stearin ergab sich die Säurezahl zu 30,99, Aetherzahl 63,40, Verseifungszahl 94,39, Verhältnifszahl 2,05, spec. Gew. 0,9385, Schmelzp. 65°. Talg als Verfälschung giebt sich beim Erhitzen schon durch den unangenehmen Geruch zu erkennen, die Säurezahl ist 10, die Aetherzahl 185. *Tr.*

R. Glode Guyer. The jodine value of beeswax [3]). — Bei der Untersuchung mehrerer Sorten von gemeinem, gelbem *Bienenwachs* wurde die *Jodzahl* im Mittel zu 8,9 gefunden. Ueber 9 beträgt die Jodzahl bei echtem Wachs nicht. *Ld.*

Georg Buchner. Beitrag zur Wachsuntersuchung [4]). — Die Untersuchung von indischem und chinesischem Wachs ergiebt von Bienenwachs stark abweichende Zahlen. In Folge der Mittheilung von K. Dieterich, dafs das ursprüngliche Hübl'sche Verfahren höhere Zahlen gebe, als die von Henriques angegebene kalte Verseifung, wurden zwei Wachsproben, von denen die eine aus Bayern stammte und ca. 30 Jahre alt war, und die andere in Rufsland erworben war, vergleichend untersucht. Dabei ergiebt sich, dafs beide Methoden, die Verseifung nach der heifsen

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 15—17; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 565—566. — [2]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. **35**, 719—720. — [3]) Pharm. J. **58**, 308. — [4]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 570—573.

Methode sowohl, wie diejenige nach der kalten Methode, übereinstimmende Resultate liefern, wenn das angewandte Benzin hochsiedend (100 bis 150° C.) ist; letzteres ist bei der kalten Verseifungsmethode unerläfslich. Je niedriger der Siedepunkt des Benzins, desto schlechter ist die Lösung des Wachses und in Folge dessen auch unvollkommener die Verseifung. *Hf.*

Ch. Blarez. Bestimmung des Ceresins im Bienenwachs [1]). — Das von Buchner vorgeschlagene Verfahren wird vom Verfasser in folgender Weise modificirt: 5 g Wachs werden im *Cerosinometer* auf 100° erwärmt und dann mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge (20 g KOH in 60 ccm 90 proc. Alkohol) weiter erhitzt und schliefslich das Volumen der öligen Schicht an der Graduirung, von der 0,1 ccm 0,08 g Ceresin anzeigen, abgelesen. Der erwähnte Apparat besteht aus einem Cylinder von 24 bis 25 cm Länge, 11 mm innerem Durchmesser und ist am einen Ende zu einer Kugel von 47 bis 48 ccm Inhalt aufgeblasen. *Tr.*

P. A. Lidoff. Ueber Reduction nitrirter Fette [2]). — Verfasser reducirte die durch Absorption von Stickoxyden durch Fette und fette Oele erhaltenen Producte mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung und erhielt theils feste, theils flüssige, theils halbflüssige Reactionsproducte. Es wurden mit ihnen Condensationsversuche, z. B. mit Phosphorsäureanhydrid, angestellt. *Br.*

M. Tortelli. Untersuchungen über Degras [3]). — Die Rückstände von Fischthranen, die zur Weifsgerberei Verwendung finden, bezeichnet Verfasser als *natürliche* oder eigentliche *Degras*. Unter *künstlichen Degras* versteht er alle anderen Sorten mit und ohne Mineralölzusatz. Beide Sorten lassen sich schon durch ihr Aeufseres unterscheiden, ferner haben die natürlichen Degras das spec. Gew. 1, die künstlichen nie mehr als 0,95. Natürliche Degras enthalten ein Drittel ihres Gewichtes an Wasser, künstliche nie mehr als ein Fünftel. Der Aschengehalt der natürlichen beträgt ca. 2 Proc., derjenige der künstlichen viel weniger. Bei den natürlichen Degras beträgt der in Petroläther oder Ligroin unlösliche Theil 5 bis 6 Proc., bei den künstlichen höchstens 0,3 Proc. Die Verseifungszahlen können bei natürlichen und künstlichen Producten gleich sein, unterscheiden sich aber, wenn die künstlichen Producte Mineralöle enthalten. Natürliche Degras

---

[1]) Rev. intern. falsif. **10**, 161; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 918. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 214—215; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 445. — [3]) Ann. d. Lab. chim. centr. delle Gabelle **3**, 184—224; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 992.

enthalten ca. 20 Proc des Degrasbildners, die künstlichen höchstens 10 Proc., zuweilen auch nur 2 bis 3 Proc. Für mineralölhaltige Producte ist die Jodzahl relativ niedrig, sonst ist die Jodzahl um so geringer, je höher der Gehalt von Degrasbildnern. *Tr.*

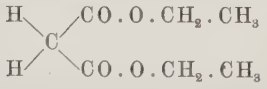
Thiosäuren.

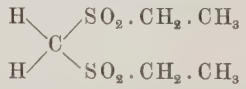
N. Tarugi. Verhalten der Thioessigsäure gegen Salzlösungen. II. Mittheilung [1]). — Bei der Einwirkung von Thioessigsäure auf eine Wismuthsalzlösung, welche nur so viel als unbedingt nöthig angesäuert ist, entsteht immer ein schwarzer Niederschlag von Wismuthsulfid, Bi_2S_3. Wenn man aber Wismuthhydroxyd in Thioessigsäure auflöst und den Ueberschufs der letzteren im Dunkeln langsam verdunsten läfst, so scheidet sich *Wismuththioacetat*, $(CH_3.CO.S)_3Bi$, aus. Dieses bildet lange, durchsichtige, quadratische Prismen, welche an der Luft bald dunkel werden und bei 85° schmelzen. Wird das Salz bei schwacher Wärme mit wenig Wasser behandelt, so zersetzt es sich nach der Gleichung $2(CH_3.COS)_3Bi + H_2O + O = (CH_3.COS)_3BiS + CH_3.CO_2.BiO + 2CH_3.COSH$. Die Verbindung $(CH_3.COS)_3BiS$ ist ein unlösliches, amorphes, rothes Pulver. Wenn dagegen das Thioacetat mit viel Wasser gekocht wird, so bleibt ein dunkler roth gefärbtes Pulver $CH_3.CO.S.Bi:S$ zurück, während sich Schwefelwasserstoff entwickelt nach der Gleichung: $(CH_3.COS)_3Bi + 2H_2O = CH_3.COS.BiS + 2CH_3.CO_2H + H_2S$. Beim Erwärmen mit Ammoniakwasser, Natronlauge oder Sodalösung wird das Wismuththioacetat in Schwefelwismuth übergeführt. Verdünnte Salzsäure löst in der Wärme das Wismuththioacetat auf; nach Zusatz von Wasser und Erkalten scheidet sich Wismuthsulfid aus. Warme Salpetersäure löst das Salz unter Bildung von Wismuthnitrat, Essigsäure, Schwefel und Schwefelsäure. Durch kalte concentrirte Schwefelsäure wird es unter Bildung eines rothen Niederschlages von *thioessigschwefelsaurem Wismuth* zersetzt. $3(CH_3.COS)_3Bi + 4H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + CH_3.COS.Bi:SO_4 + 8CH_3.COSH$. Der Niederschlag wird durch Licht und Luft leicht verändert. Mit warmer concentrirter Schwefelsäure entsteht Schwefelwismuth. Bei der trockenen Destillation zersetzt sich das thioessigsaure

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 316—328; erste Mittheilung daselbst **25**, I, 341—352.

Wismuth in Schwefelwismuth und *Thioessigsäureanhydrosulfid* [1]), $2(CH_3.COS)_3Bi = Bi_2S_3 + 3S(CO.CH_3)_2$. Wenn die Verbindung $(CH_3.COS)_3BiS$ unter Abkühlung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wird, so geht sie unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in das braunrothe Doppelsalz $(CH_3.COS)_3BiS_4O_4$ über; bei gleicher Behandlung verwandelt sich die Verbindung $CH_3.CO.S.Bi:S$ in das schon oben erwähnte Salz $CH_3.COS.Bi:SO_4$. Wenn man eine abgekühlte Lösung von Kaliumwismuthjodid mit Thioessigsäure versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag von *Wismuthsulfojodid* [2]), BiSJ, nach der Gleichung $BiJ_3 + CH_3.COSH + H_2O = BiSJ + CH_3.CO_2H + 2HJ$. Beim Erwärmen zersetzt sich das Sulfojodid leicht in Wismuthsulfid und Wismuthjodid, $3BiSJ = Bi_2S_3 + BiJ_3$. Wird thioessigsaures Wismuth mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff unter Abkühlung übergossen, so entsteht ein leicht zersetzliches, rothes, amorphes Pulver von der Zusammensetzung $CH_3.COSBiJ_2$. Wenn dagegen Kaliumwismuthjodid in Schwefelkohlenstoff-Jodlösung suspendirt und Thioessigsäure eingetropft wird, so entsteht ein gelber Niederschlag von der Formel $(CH_3COS)_2BiJ$. — Die Verbindungen $(CH_3.COS)_3BiS$ und $(CH_3.COS)_3BiSO_4$ sind die ersten fünfwerthigen Wismuthverbindungen der Fettreihe. *O. H.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XIII. Das Diäthylsulfonmethan und der Diäthoxymalonsäureester [3]). — Verfasser hat früher auf die Aehnlichkeit des Baues zwischen Malonsäurediäthylester und Diäthyldisulfonmethan hingewiesen:





Die Versuche haben gezeigt, dafs sie sich in Bezug auf Verkettungsreactionen verschieden verhalten. Eine Verkuppelung zweier Moleküle Diäthylsulfomethan zu $(C_2H_5.SO_2)_2C:C(SO_2.C_2H_5)_2$ mittelst Kaliumäthylat und Jod liefs sich nicht durchführen, sondern es bildete sich der Dijodkörper $C_2H_5SO_2.CJ_2.SO_2C_2H_5$. Auch Dijoddiäthylsulfonmethan reagirt mit Malonsäureester und Natrium in anormaler Weise. Es entsteht Dicarbintetracarbonsäureester und Diäthylsulfonmethan. Die schwefelhaltige und kohlenstoffhaltige Gruppe: O:S:O und O:C.O üben also eine verschiedene Wirkung bei gleichartigen Verkettungsreactionen aus. Eine Vergleichung im selben Sinne zwischen

[1]) JB. f. 1854, S. 436; f. 1859, S. 354; f. 1891, S. 1606. — [2]) Chem. News **71**, 35. — [3]) Ber. **30**, 487—491.

Schwefel und Sauerstoff gestattet die Reaction zwischen Dibrommalonsäureester mit Natriummercaptid einerseits und Natriumäthylat andererseits. Im ersten Falle verläuft die Reaction normal, indem Dicarbintetracarbonsäureester und Aethyldisulfid entsteht, im zweiten Falle bildet sich, wenn auch in untergeordneter Menge, Diäthoxymalonsäureester. Natriumphenolat dagegen reagirt ganz normal, indem es eine gute Ausbeute von Diphenoxylmalonsäureester liefert und hier liegt also ein neuer Fall vor, der den Unterschied zwischen Phenyl und Aethyl illustrirt. *Ht.*

Béla von Bittó. Ein Beitrag zur Kenntnifs der α-Sulfonormalcapronsäure und ihrer Salze [1]). — Die *α-Sulfonormalcapronsäure*, $C_6H_{11}O_2.SO_3H$, wurde aus α-Bromnormalcapronsäureäthylester durch Erhitzen mit Ammoniumsulfid dargestellt. Zur Zerlegung des gebildeten Ammoniumsalzes wurde Bleioxyd oder Barytwasser benutzt. Die Säure bildete einen gelblichen Syrup, der nach langem Stehen zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist hygroskopisch und enthält 1 Mol. Krystallwasser. In Alkohol und Aether ist die Säure schwer löslich und zersetzt sich beim Erhitzen über 100°. Das saure *Ammonsalz*, $C_6H_{11}SO_5.NH_4 + H_2O$, bildet sich beim Lösen der Säure in verdünntem Ammoniak und Eindampfen der Lösung. Das neutrale Salz wurde nicht erhalten. Es wurden weiter folgende Salze dargestellt und eingehender untersucht: *Calciumsalz*, $C_6H_{10}SO_5Ca + 1^1/_2H_2O$; *Strontiumsalz*, $C_6H_{10}SO_5Sr + ^1/_2H_2O$; *Baryumsalz*, $C_6H_{10}SO_5Ba$ mit $1^1/_4$ oder mit $1\,H_2O$, je nachdem das Salz aus verdünnter oder heifs gesättigter Lösung sich abscheidet; *Zinksalz*, $C_6H_{10}SO_5Zn + H_2O$; *Cadmiumsalz*, $C_6H_{10}SO_5Cd + H_2O$ und *Silbersalz*, $C_6H_{10}SO_5Ag_2$. *Ht.*

F. A. Went. Die Schwefelkohlenstoffbildung durch Schizophyllum lobatum [2]). — Das auf Java vorkommende Schizophyllum lobatum, welches sehr verbreitet ist auf alten abgefallenen Zweigen von Podocarpus, todten Bambusstengeln etc., erzeugt am Mycel eigenartige kurze Seitenzweige, an deren Spitzen Tröpfchen einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit auftreten, während man gleichzeitig den Geruch von Schwefelkohlenstoff wahrnimmt. Um nun festzustellen, ob es sich hier thatsächlich um die Bildung dieses Productes handelt, wurde der Pilz in Cultur genommen und das in alkoholischer Kalilauge aufgefangene Destillat der Culturflüssigkeit näher untersucht. Durch Bildung von xanthogensaurem Salz

[1]) Ber. **30**, 1642—1648. — [2]) Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. 1896, S. 158—163; Ref.: Centralbl. f. Bacter. u. Parasitenk. 2, II, 528.

konnte der Schwefelkohlenstoff erkannt werden. Aus quantitativen Bestimmungen ergab sich, dafs die Menge des Schwefelkohlenstoffs zwar nicht grofs, aber doch deutlich nachweisbar war. In einer Wasserstoffatmosphäre (wo Pilzentwickelung stattfand) konnte Schwefelkohlenstoff gar nicht oder nur in Spuren nachgewiesen werden. Der am besten mit Pepton ernährte Pilz erzeugt übrigens auch einen Alkohol und ruft bei Luftabschlufs eine lebhafte Gährung hervor. *Tr.*

C. Schall. Elektrolyse von Kaliumxanthogenat in wässeriger Lösung [1]). — Analog der Entstehung von Bisulfüren des Acetyls und Benzoyls aus thioessig- und thiobenzoësaurem Kalium durch Elektrolyse bildet sich aus Kaliumxanthogenat auf gleiche Art reichlich Aethyldioxysulfocarbonat (Diäthoxythion-disulfid), $2\,C_2H_5O.CSSK = 2\,K + [C_2H_6O.CSS-]_2$. *Sch.*

W. H. Perkin jun. Sulphocamphylic acid ($C_9H_{14}SO_5$), with Remarks on the Constitution of Camphoric and of Camphoronic Acid [2]). — Verfasser hat früher [3]) als Hauptproducte bei der Kalischmelze der Sulfocamphylsäure zwei Isomere $C_9H_{12}O_2$ gefunden, die er α- und β-Camphylsäure nannte. Aufser diesen Säuren konnte Verfasser jetzt noch $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure, $COOH.C.(CH_3)_2.CH_2COOH$ und die bei 225° schmelzende Dicamphylsäure, $C_{16}H_{22}(COOH)_2$, in geringer Menge isoliren. Diese letzte Säure geht bei Destillation in α-Camphylsäure über. Die α-Camphylsäure schmilzt bei 148° und bildet bei Einwirkung von PCl_5 *α-Camphylchlorid*, $C_8H_{11}COCl$, welches bei 138 bis 140° unter 60 mm Druck unter Zersetzung siedet. Das *Anilid*, $C_8H_{11}CONH.C_6H_5$, schmilzt bei 111°, der Aethylester, $C_8H_{11}COOC_2H_5$, siedet unter 70 mm Druck bei 132°. Durch Hydrolyse dieser Verbindungen tritt keine Isomerisation ein, sondern es wird die α-Camphylsäure regenerirt. In Chloroformlösung nimmt die α-Säure 2 At. Brom auf. Das Dibromid, $C_8H_{11}Br_2COOH$, schmilzt bei 157° und geht durch siedenden Eisessig unter Abspaltung von BrH in *Brom-α-camphylsäure*, $C_8H_{10}BrCOOH$, vom Schmelzp. 107° über. In Eisessig gelöst nimmt die α-Säure 2 Mol. BrH auf unter Bildung von *α-Camphylsäuredihydrobromid*, $C_8H_{13}Br_2.COOH$, Schmelzp. 156 bis 157°, woraus Kochen mit Wasser oder mit Chinolin die α-Säure zurückbildet. Natriumamalgam reducirt die α-Camphylsäure zu einem farblosen Oel, $C_8H_{13}COOH$, welches unter 50 mm Druck bei 165 bis 170° siedet. Die entstandene

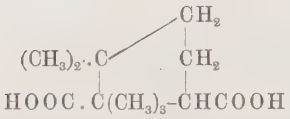
[1]) Zeitschr. Elektrochem. **2**, 475—476. — [2]) Chem. News **74**, 286—287. — [3]) JB. f. 1893, S. 811.

Dihydro-α-camphylsäure ist ungesättigt und wahrscheinlich identisch mit dem Reductionsproduct aus der β-Säure. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu einer neuen einbasischen Säure, $C_8H_{13}O_3COOH$, vom Schmelzp. 148° über, die durch Chromsäure vollkommen zerfällt, wobei neben anderen Producten Aceton und Essigsäure gebildet wird. — *β-Camphylsäure* vom Schmelzp. 105° nimmt 2 At. Brom unter Bildung von *β-Camphylsäuredibromid*, Schmelzp. 177°, auf, die beim Erhitzen mit Eisessig 1 Mol. BrH unter Bildung von Brom-α-camphylsäure, $C_8H_{10}Br.COOH$, vom Schmelzp. 150° abspaltet, woraus starke Kalilauge oder Zinkstaub und Essigsäure selbst nach längerer Zeit kein Brom eliminiren, ebenso spaltet Chinolin keinen Bromwasserstoff ab, sondern isomerirt in *Isobrom-β-camphylsäure*, die bei 168° schmilzt und wahrscheinlich stereomer mit der ursprünglichen Verbindung ist. Rauchende Bromwasserstoff-Eisessiglösung führt die β-Säure in das bei 138 bis 140° schmelzende *β-Camphylsäurehydrobromid* über, woraus siedendes Wasser und Chinolin die ursprüngliche Säure regenerirt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam wird ein öliges Product erhalten, welches constant bei 190° unter 80 mm Druck siedet und wahrscheinlich zwei *Dihydro-β-camphylsäuren* enthält, da es unter gewissen Bedingungen gelingt, eine bei 130° schmelzende krystallisirte Dihydrosäure zu isoliren. — *Iso-β-camphylsäure*, $C_8H_{11}COOH$, entsteht durch Behandeln mit PCl_3 und Zersetzen des Reactionsproductes mit Wasser. Sie schmilzt bei 130° und ist wohl stereomer mit dem Ausgangskörper. Ihr *Chlorid* siedet unter geringer Zersetzung bei 135° (60 mm Druck), der farblose ölige *Aethylester* unter demselben Druck bei 140°, während das in farblosen Nadeln krystallisirende *Anilid* bei 103° schmilzt. Die Oxydation mit Permanganat und dann mit Chromsäure führt zu der αα-Dimethylbernsteinsäure und αα-Dimethylglutarsäure und zu einer bei 50 bis 51° schmelzenden *Ketonsäure*, $C_8H_{14}O_3$ [1]). Diese letztere giebt ein schön krystallisirtes *Semicarbazon*, $C_9H_{17}N_3O_3$, vom Schmelzp. 187°, Salpetersäure oxydirt zu αα-Dimethylbernsteinsäure; die Behandlung mit Brom und Aetzkali giebt CBr_4 und αα-Dimethylglutarsäure, so dafs die Ketonsäure eine *Acetyldimethylbuttersäure*, $CH_3CO.C.(CH_3)_2CH_2CH_2COOH$, und zwar identisch mit der von Tiemann [2]) aus β-Dioxydihydrocampholensäure erhaltenen Säure darstellen dürfte. — Diese Reactionen,

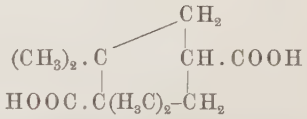
[1]) Im Original steht die offenbar unrichtige Formel $C_8H_{11}O_3$, die eine andere Constitution haben müfste, ebenso wird der Säure von Tiemann die Formel $C_9H_{11}O_3$ ertheilt, während sie sein mufs $C_9H_{14}O_3$. — [2]) Ber. **28**, 2176.

sowie Versuche, über die Verfasser bald berichten wird, stehen nicht im Einklang mit den von Tiemann und Bredt aufgestellten Camphersäureformeln. Dagegen werden die mannigfachen Reactionen der Sulfocamphylsäure und der Camphylsäuren, sowie die Bildung der Acetyldimethylbuttersäure verständlich, wenn der Camphersäure folgende Formel I. oder mit geringerer Wahrscheinlichkeit Formel II. zukommt.

I.

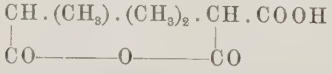


II.

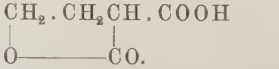


Auch die anderen Reactionen der Camphersäure finden ihre bequemere und oft leichtere Deutung in dieser Formel. — Im Anschluſs hieran hält Verfasser die von Bredt vorgeschlagene Formel der Camphoronsäure, $COOH.CH_2C(H_3C)_2.COOH.CH_2.COOH$, für die richtige, da sie sich aus seinen Camphersäureformeln leicht ergiebt. Dagegen faſst Tiemann[1]) die Säure als ein Malonsäurederivat, $HOOC.CH.(CH_3).C.(CH_3)_2.CH.(COOH)_2$, auf, obwohl sie beim Erhitzen kein CO_2 abspaltet, welcher Schwierigkeit Tiemann[2]) dadurch begegnet, daſs er die Bildung einer beständigen Anhydrocamphoronsäure (I.) annimmt. Dagegen macht Verfasser aufmerksam auf die leicht CO_2 abspaltende, analog constituirte Carbobutyrolactonsäure (II.).

I.



II.



Gegen die Formel von Tiemann spricht aber besonders der Versuch des Verfassers, daſs selbst nach zweistündigem Erhitzen auf 225 bis 235° mit Wasser die Camphoronsäure keine nennenswerthe Zersetzung erleidet. *Mr.*

W. H. Perkin jun. Sulfocamphylsäure[3]). — Nachdem Verfasser schon früher[4]) gezeigt, daſs durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf das Kaliumsalz der Sulfocamphylsäure das *Sulfobromid*, $C_8H_{12}(SO_2Br)COOH$, und aus diesem durch Eliminirung der Gruppe SO_2 die Säure $C_8H_{12}BrCOOH$ erhalten wird, welche, auf Grund ihrer Ueberführung in β-Camphylsäure durch Kochen mit alkoholischem Kali, als *Bromdihydro-β-camphylsäure* bezeichnet wird, fand er, daſs das dem Sulfobromid correspon-

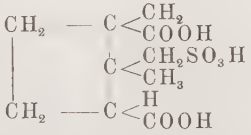
[1]) Ber. **28**, 1089. — [2]) Daselbst, S. 2163. — [3]) Chem. News **76**, 287. — [4]) JB. f. 1893, S. 811.

dirende *Camphylsulfochlorid*, $C_8H_{12}(SO_2Cl)COOH$, beim Behandeln des Kaliumsalzes der Sulfocamphylsäure mit Phosphorpentachlorid bei 0° entsteht. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 168 bis 170° und verwandelt sich dabei unter Schwefeldioxydentwickelung in die bei 105 bis 106° schmelzende *Chlordihydro-β-camphylsäure*, $C_8H_{12}ClCOOH$, welche beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, ebenso wie die correspondirende Bromverbindung, in β-Camphylsäure übergeht. Wird das Chlorid der β-Camphylsäure unter vermindertem Druck destillirt, so erhält man als Product das Chlorid einer bei 130° schmelzenden Säure. Dieselbe ist aber nicht als Iso-β-camphylsäure aufzufassen, wie Verfasser früher [1]) annahm, sondern sie ist identisch mit der vom Verfasser früher [2]) beschriebenen und auch von Königs und Hörlin [3]) gewonnenen *Isolauronolsäure*, $C_9H_{14}O_2$. Diese Isolauronolsäure entsteht auch bei der Reduction von β-Camphylsäure mit Natriumamalgam unter gewissen Bedingungen und auch beim Schmelzen von Sulfocamphylsäure mit Aetznatron in einem eisernen Tiegel. Wird Sulfocamphylsäure mit Aetznatron in einem Nickeltiegel geschmolzen, so erhält man ein Gemisch von α- und β-Camphylsäure, nimmt man aber die Schmelze in einem Eisentiegel vor, so wirkt das Eisen als reducirendes Agens und man erhält Isolauronolsäure. Nach den Angaben von Königs und Meyer [4]) wird die Isolauronolsäure leicht zu Isolauronsäure, $C_9H_{12}O_3$, oxydirt und giebt bei der Reduction ein Lacton, $C_9H_{14}O_2$, vom Schmelzp. 47 bis 50° und daneben eine bei 80 bis 81° schmelzende Verbindung, welche sie als ein Gemisch von zwei Säuren, $C_9H_{14}O_3$ und $C_9H_{16}O_3$, ansehen. Verfasser dagegen fand, dafs die Isolauronolsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam leicht in *Dihydroisolauronsäure*, $C_9H_{14}O_3$, vom Schmelzp. 88° übergeführt wird. Im Weiteren fand Verfasser, dafs die Isolauronsäure unter gewissen Bedingungen in Dimethylbernsteinsäure, $COOH–C(CH_3)_2–CH_2–COOH$, und eine *Ketonsäure*, $C_8H_{14}O_3$, vom Schmelzp. 51° gespalten wird. Diese Ketonsäure, $C_8H_{14}O_3$, mufs die Constitution $CH_3–CO–C(CH_3)_2–CH_2–CH_2–COOH$ besitzen, da sie bei der Oxydation αα-Dimethylglutarsäure, $COOH–C(CH_3)_2–CH_2–CH_2–COOH$, liefert. Sie ist identisch mit der früher [5]) bei der Oxydation von β-Camphylsäure erhaltenen Säure. *Wt.*

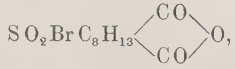
Arthur Lapworth and Frederic Stanley Kipping. Sulphocamphoric Acid and other Derivatives of Camphorsulphonic

[1]) Dieser JB., S. 1374. — [2]) JB. f. 1893, S. 811. — [3]) Daselbst, S. 809. — [4]) Ber. **27**, 3466. — [5]) Dieser JB., S. 1374.

Acid [1]). — Nach vergeblichen Versuchen, befriedigende Resultate bei der Oxydation von α-Bromcamphersulfonsäure mit Salpetersäure zu erhalten, wurde als Oxydationsmittel eine ammoniakalische Lösung von Kaliumpermanganat angewandt. Als Hauptproduct entstand hierbei die Sulfocamphersäure. Dieselbe ist ein einfaches Substitutionsproduct der gewöhnlichen α-Camphersäure und hat mit Zugrundelegung der Bredt'schen Campherformel folgende Constitution:



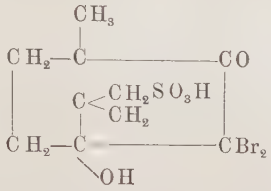
Die Säure krystallisirt in schönen Tafeln, die Krystallwasser enthalten; wasserfrei schmilzt die Säure bei 188°, wobei sie wahrscheinlich in das Anhydrid übergeht; sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton. Hergestellt sind: das saure Kalium-, das saure Ammonium-, das Blei- und das Quecksilbersalz. — Sulfocamphersäureanhydrid wurde durch Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid erhalten; farblose Nadeln, Schmelzp. 220 bis 222°, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Das Sulfobromid des Camphersäureanhydrids,



entsteht durch Behandeln der Sulfocamphersäure mit Phosphorpentabromid; Schmelzp. 169 bis 171° (unter Zersetzung), leicht löslich in Aether, Aceton, Alkohol, fast unlöslich in Chloroform oder Benzol. Beim Schmelzen tritt Zersetzung in SO_2 und π-Bromcamphersäureanhydrid ein, ein Beweis, dafs die Sulfocamphersäure ein Derivat der δ-Camphersäure ist. Analog dem Bromid entsteht das Sulfochlorid des Camphersäureanhydrids; Schmelzp. 184 bis 185° (unter Zersetzung), rhombische Krystalle ($a:b:c = 0{,}6789 : 1 : 0{,}7646$). Beim Schmelzen entweicht SO_2, und es entsteht π-Chlorcamphersäureanhydrid. Löst man dies Anhydrid in concentrirter Salpetersäure und dampft ein, so erhält man π-Chlorcamphersäure, $C_{10}H_{13}Cl(COOH)_2$; durchsichtige, rhombische Krystalle, die keinen bestimmten Schmelzpunkt haben, sondern je nach der Art des Erhitzens von 195 bis 213° schmelzen. π-Chlorcamphersäureanhydrid erhält man aus einer Mischung von Chloroform und Aether in grofsen Prismen, Schmelzp. 196 bis 197°. — Durch

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1—26.

50 stündiges Erhitzen des Ammoniumsalzes von α-Bromcampher-sulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure entsteht die Hydroxy-dibromcamphersulfonsäure, der die Verfasser folgende Constitution zuschreiben:



Erwärmt man eine wässerige Lösung dieser Säure mit Silbernitrat, fällt darauf das Silber aus, filtrirt und dampft ein, so erhält man einen nur zum Theil in Wasser löslichen Syrup. Durch Wiederholung dieser Operation läfst sich die Menge der unlöslichen Substanz vermehren. Dieselbe hat die Zusammensetzung eines Dibromcamphersulfolactons, $C_{10}H_{12}BrSO_4$; rhombische Prismen (aus heifsem Eisessig), $a:b:c = 0{,}5635:1:0{,}690$; Schmelzp. 188 bis 189°; schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in verdünnter Essigsäure und Essigäther. Behandelt man das Reactionsproduct von Salpetersäure auf α-bromcamphersulfonsaures Ammonium mit Phosphorpentabromid, so entsteht ein Körper der Formel $C_{10}H_{13}Br_3SO_4$. Man erhält denselben auch, wenn man Hydroxydibromcamphersulfonsäure mit Phosphorpentabromid behandelt. Es ist dies das Hydroxydibromcamphersulfosäurebromid, farblose, rhombische, sphenoidisch-hemiëdrische Prismen (aus Aceton), Schmelzp. 190 bis 191°; $a:b:c = 0{,}8629:1:0{,}8372$. *Bru.*

C. Revis and F. Stanley Kipping. α-Bromocamphor-sulfolactone[1]). — Behandelt man α-Bromcampher mit Anhydro-schwefelsäure oder mit Chlorsulfonsäure, so geht derselbe über in α-Bromcamphersulfonsäure. Bei dem Versuche, diese Sulfosäure herzustellen, stellte sich heraus, dafs beim Hinzufügen von 70 proc. Anhydroschwefelsäure zu einer Lösung von α-Bromcampher in Chloroform das Product zum Theil aus einem in Wasser unlöslichen Körper besteht; derselbe hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}BrSO_4$ und scheint ein Bromcamphersulfolacton zu sein. Seine Bildung erfolgt ohne Zweifel durch Oxydation von Wasserstoff zu Hydroxyl, die neben der Sulfurirung unter Abspaltung von Wasser stattfindet. — Dies Lacton steht wahrscheinlich in naher Beziehung zu dem Bibromcamphersulfolacton, $C_{10}H_{12}Br_2SO_4$ (Lapworth u. Kipping, JB. f. 1896, S. 1524). Es krystallisirt aus

[1]) Chem. News **75**, 44.

Chloroform und Essigäther in durchsichtigen glänzenden Platten oder Prismen, die bei 290° schmelzen und die in heifser Essigsäure, Chloroform und Essigäther löslich sind. Das Lacton ist sehr beständig und wird durch Salpetersäure (1,4) auch nach längerem Erhitzen nicht verändert. Kalte Kalilauge greift es nicht an, beim Kochen mit derselben wird es nur langsam gelöst. Lapworth hat unabhängig von den Verfassern die Bildung dieses Lactons aus α-Bromcampher und Anhydroschwefelsäure beobachtet. *Bru.*

Aldehyde.

Béla von Bittó. Ueber Farbenreactionen der Aldehyde und Ketone[1]). — Verfasser hat früher gezeigt, dafs Aldehyde und Ketone mit Nitroprussidnatrium[2]) sowie mit Metadinitrokörpern in alkalischer Lösung[3]) Farbenreactionen zeigen, er findet jetzt, dafs jene Substanzen auch mit Metadiaminen Farbenreactionen geben, die mit einer grünlichen Fluorescenz verbunden sind und gewissen Gesetzmäfsigkeiten unterliegen. Auch o- und p-Diamine liefern Farbenreactionen, doch ohne intensive Fluorescenz. Zur Ausführung der Reaction wird zu einer $^1/_2$- bis 1 proc. Lösung des betreffenden salzsauren Diamins eine Lösung der zu prüfenden Substanz in Wasser oder reinem Alkohol zugefügt; bald, spätestens aber in zwei Stunden, ist der Höhepunkt der Intensität der Reaction erreicht. Alkali hebt die Fluorescenz auf, doch tritt sie beim Ansäuern wieder ein (etwas schwächer bei Zusatz von Mineralsäuren, nur bei Metaphosphorsäure unverändert). Die Reaction tritt bei allen Substanzen ein, bei welchen die Carbonylgruppe an ein nicht vollständig substituirtes Kohlenstoffatom gebunden ist, bei aromatischen Aldehyden tritt die Reaction immer ein. Gemischte Ketone und Ketonsäuren reagiren nicht. Die beobachteten Reactionen sind in Tabellen zusammengestellt. Verfasser überprüft bei den ihm zur Verfügung stehenden zahlreichen Aldehyden und Ketonen auch die auf die Schiff'sche Fuchsinschwefligsäurereaction Bezug habenden Daten. Auf Grund seiner Experimente scheint die Reaction bei allen Aldehyden und Ketonen der Fettreihe einzutreten, die an das Carbonyl gebundenes Methyl enthalten. Bei aromatischen Aldehyden schwächen Substituenten die Reaction. Eine gröfsere Tabelle enthält die Einzel-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **36**, 369—376. — [2]) JB. f. 1893, S. 2573. — [3]) Daselbst, S. 2574.

resultate. Das Schiff'sche Reagens kann nicht in der Wärme benutzt werden. *Bl.*

G. Denigès. Zur Verallgemeinerung der Legal'schen Reaction[1]). — Verfasser erkennt an, dafs Béla von Bitto[2]) vor ihm zu den gleichen Resultaten bezüglich der Anwendbarkeit der Legal'schen Reaction gekommen ist. Unter Hinweis auf seine Untersuchungen[3]) ist aber Verfasser der Ansicht, dafs v. Bitto bei seinen Schlufsfolgerungen die mit dem Carbonyl verbundenen Gruppen zu wenig berücksichtigt hat. Wenn z. B. das Carbonyl mit OH, OR, OM, NH_2 oder Cl verbunden ist, bleibt die Reaction aus, obwohl Verbindungen, wie Essigsäure oder Acetamid, die Gruppe $CH_m.CO$ enthalten, die nach v. Bitto nebst der Gruppe $C.H_n.CO.H$ die Reaction mit Nitroprussidnatrium bedingen soll[4]). — Die Versuche des Verfassers erstrecken sich mehr nach dieser Richtung hin, z. B. auf den Einflufs, den aromatische Kerne ausüben auf das Gelingen der Reaction, und auf das Verhalten der Diketone und Hydrazine bei der Legal'schen Reaction. *Kb.*

E. Barbet. Die Bestimmung der Aldehyde mittelst verschiedener Phenole[5]). — Der wesentliche Inhalt der Untersuchung wurde bereits im Vorjahre[6]) von Barbet und Jandrier veröffentlicht. *Bl.*

J. J. A. Trillat. Verfahren und Apparat zur Darstellung von Formaldehyd. Engl. Pat. Nr. 17177[7]). — Das durch Einleiten von comprimirter Luft in Methylalkohol, der auf eine bestimmte constante Temperatur erhitzt ist, erzeugte Gemisch von Luft mit Methylalkoholdampf wird durch eine Batterie von Oxydationscylindern geleitet. Jeder Oxydationscylinder enthält ein Rohr aus Retortenkohle, das mit Platingaze, platinirtem Asbest u. s. w. angefüllt und zur Einleitung der Oxydation angewärmt ist. Sobald während der Oxydation die Temperatur bis zur Weifsgluth der Metallgaze gestiegen ist, wird der Luftzutritt so regulirt, dafs die Temperatur nicht über dunkle Kirschrothgluth steigen kann. *Se.*

A. Benedicenti. Beiträge zur Kenntnifs der chemischen und physiologischen Wirkungen des Formaldehyds[8]). I. Mittheilung. — Der Verfasser bestimmte die Menge des in Formaldehydproteïnen gebundenen Formaldehyds. Durch Erhitzen im Dampf-

---

[1]) Bull. soc. chim. **17**, 381. — [2]) JB. f. 1893, S. 2573. — [3]) Daselbst, S. 673. — [4]) Vgl. Weyl, Ber. **11**, 2175 u. Guareschi, JB. f. 1887, S. 2442. — [5]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1897, S. 935—939. — [6]) JB. f. 1896, S. 2211. — [7]) Chem. Ind. **20**, 556. — [8]) Du Bois-Reymond's Arch. 1897, S. 210—257; Chem. Centr. **68**, II, 620—621.

strom spalten sie wieder Formaldehyd ab. Während die Formaldehydproteïne den Verdauungsfermenten widerstehen, sind die regenerirten Proteïne wieder verdaulich. Der Verfasser nimmt eine Reaction zwischen dem Formaldehyd und einer Amidogruppe an. *v. Lb.*

Paul und Cownley. Paraformaldehyd als Antisepticum [1]). — Die Verfasser wiesen darauf hin, dafs der feste Paraformaldehyd auf sehr bequeme Weise durch Kochen mit Wasser zu einem äufserst werthvollen Antisepticum umgewandelt wird, indem der feste Paraformaldehyd sich beim Erhitzen mit Wasser wieder in gewöhnlichen Formaldehyd spaltet, und dafs es daher nur rathsam sei, an Stelle der unbequemen und leicht zersetzlichen Formaldehydlösungen den Paraformaldehyd in den Handel und in Anwendung zu bringen. *Wt.*

H. K. van Vloten [2]) stellt *Formaldehydgelatine* dadurch her, dafs derselbe Gelatine in etwa dem vierfachen Quantum Wasser völlig löst, die Lösung mit der nöthigen Menge 40 proc. Formaldehyds in einem warmen Mörser vermischt und die Mischung zu Schaum schlägt. Der Formaldehydgelatineschaum verhält sich genau wie trockener Eierschaum. *Sm.*

Marcel Delépine. Thermochimie. L'aldéhyde formique [3]). — Durch eine Reihe von Versuchen, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden mufs, gelangt Delépine zu folgenden Schlüssen über die Natur der Lösungen des *Formaldehyds*. Der gasförmige Formaldehyd polymerisirt sich wegen seiner grofsen Lösungswärme (15 Cal.). Aus demselben Grunde wird das Gas durch Erwärmen nicht aus seiner Lösung ausgetrieben. Die Verbindung des Gases mit Wasser ist kein einfacher Lösungsvorgang, sondern es bilden sich Hydrate. Wird z. B. eine 30 procentige Lösung von Formaldehyd auf -40^0 abgekühlt, so scheidet sich ein *Hydrat des Formaldehyds* in sternförmigen Krystallen aus, welches zwischen -30 und -25^0 schmilzt und annähernd die Zusammensetzung $CH_2O \cdot 3\,H_2O$ hat. Die thermischen und kryoskopischen Erscheinungen beim Verdünnen concentrirter Formaldehydlösungen sind dadurch zu erklären, dafs diese Lösungen eine gewisse Menge des einfachen Aldehyds CH_2O oder seines Hydrats enthalten, den Rest in Form von löslichen Polymeren oder Paraformaldehyden. Die wechselseitigen Mengen beider Körper werden durch die Concentration der Lösung bestimmt. Durch die Erhöhung der Concen-

[1]) Pharm. Zeitg. **42**, 589—590. — [2]) Chemikerzeit. **20**, 407. — [3]) Bull. oc. chim. [3] **17**, 849—859.

tration wird eine gewisse Menge des einfachen Aldehyds polymerisirt; wenn eine bestimmte Concentration überschritten ist, geben die Polymerisationsproducte noch mehr Wasser ab und liefern neue, weniger lösliche Verbindungen, die sich ausscheiden. Umgekehrt hat die Verdünnung einer concentrirten Formaldehydlösung zweierlei Wirkung. Erstens wird der nicht polymerisirte Aldehyd CH_2O unter plötzlichem Freiwerden der Lösungswärme verdünnt, zweitens wird der lösliche Paraformaldehyd verdünnt und geht dabei langsam in einfache Moleküle Formaldehyd, CH_2O, über. Dieser Uebergang absorbirt Wärme, aber nur allmählich, in dem Mafse, wie die Rückbildung stattfindet. Die wechselseitigen Mengen des einfachen Aldehyds und der hydratisirten Polymeren begrenzen sich daher in einer Lösung gegenseitig. — Von dem Versuchsmaterial Delépine's sei noch Folgendes erwähnt: *Trioxymethylen*, $(CH_2O)_n$, Schmelzp. 171°, läfst sich durch Polymerisation einer concentrirten Formaldehydlösung mittelst Schwefelsäure darstellen. Die Rückverwandlung des Trioxymethylens in Formaldehyd findet beim Erhitzen des ersteren mit Wasser im Rohr auf 130° statt. Zur Darstellung des *Paraformaldehyds*, $(CH_2O)_x . H_2O$ [1]), wurde eine Formaldehydlösung theilweise auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand drei Monate ins Vacuum über Aetzbaryt gestellt. Derselbe war immer noch wasserhaltig und entsprach ungefähr der Formel $(CH_2O)_3 . H_2O$. Wahrscheinlich leitet sich der Paraformaldehyd durch Deshydratation von dem *Methylenglycol*, $CH_2(OH)_2$, nach der Gleichung: $n\ CH_2(OH)_2 = (CH_2O)_n . H_2O + (n—1)H_2O$ ab. *Se.*

William A. Davis. The strength of commercial formaldehyde solutions [2]). — Der Verfasser theilt eine neue Tabelle der specifischen Gewichte der Formaldehydlösungen des Handels von 1 bis 40 Proc. Gehalt Formaldehyd, auf Grund des reinsten Kahlbaum'schen Präparates mit jodometrischer Ermittelung des Formaldehyds, mit, da die Lüttke'sche Tabelle wegen der jetzt gröfseren Reinheit des Präparates nicht mehr stimmt. *v. Lb.*

Norman Leonhard, Harry M. Smith and H. Droop Richmond. The Destillation of formaldehyde from aqueous solutions [3]). — Die Verfasser haben aus ihren Versuchen für die Destillation von wässerigen Formaldehydlösungen folgende Formel berechnet:

$$100 - y = \frac{(100 - x)^{1,65}}{100^{0,65}}$$

[1]) Vgl. Lösekann, JB. f. 1890, S. 1276. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 502—503. — [3]) Analyst **22**, 92.

Darin bedeutet y den Procentgehalt des Formaldehyds im Destillat, x das Volumen des Destillates in Procenten der im Ganzen in die Retorte gebrachten Lösungsmenge, 1,65 das Verhältnifs des Procentgehaltes des Formaldehyds im Dampf zum Procentgehalt der Lösung in der Retorte. Voraussetzung ist, dafs sich beim Destilliren nichts in der Retorte condensirt. Die Löslichkeit in Wasser ist nach den Verfassern allein mafsgebend für die Flüchtigkeit der Substanz. *v. Lb.*

A. Brochet. Action du chlore et du brome sur l'aldehyde formique [1]). — Läfst man Chlor in der Kälte und im zerstreuten Tageslicht auf Formaldehyd oder vielmehr auf das feste Trioxymethylen einwirken, so zeigt sich keine Reaction; in der Sonne oder bei schwacher Erwärmung entwickeln sich Gase, welche fast nur aus Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd bestehen; das gleichzeitig auftretende Carbonylchlorid ist nur ein secundäres Product der Einwirkung von Chlor auf Kohlenoxyd, wie daraus hervorgeht, dafs man es in der Hand hat, die Menge des gebildeten Carbonylchlorids zu variiren. Läfst man nämlich das Gas rasch über das Trioxymethylen streichen, so entsteht nur Kohlenoxyd; bei langsamer längerer Einwirkung dagegen Carbonylchlorid in reichlichem Mafse. Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung: $CH_2O + Cl_2 = CO + 2HCl$. Aehnlich ist die Einwirkung von Brom in der Kälte; hierbei entsteht alsbald ein festes, gelbes Pulver, welches sich im geschlossenen Rohr in der Wärme rasch, in der Kälte nach einigen Tagen verflüssigt und mit der längeren Erwärmung steigende Mengen von Kohlensäure und Bromwasserstoff bis zum völligen Verschwinden des Kohlenoxyds liefert. Bei der Einwirkung von Brom auf Trioxymethylen bei 100° entsteht aufser dem schon von Tischtschenko erhaltenen Dibrommethyloxyd Carbonylbromid, welches sich in der oberen der beiden entstehenden Flüssigkeitsschichten befindet; es konnte jedoch nicht in reinem Zustande isolirt werden. Das Kohlenoxyd, sowie die Kohlensäure, welche bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Methylalkohol [2]) entstehen, scheinen demnach ihre Entstehung der intermediären Bildung von Aldehyd zu verdanken. *Ldt.*

Société chimique des usines de Rhône. Préparation de formaldehyde chlorurée. Franz. Pat. Nr. 256480 [3]). — Um bei der Concentration von Formaldehydlösung eine Polymerisation zu ver-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 221—224. — [2]) Daselbst **13**, 611. — [3]) Monit. scientif. [4] **11**, I, Br. 8.

meiden, genügt es, der Lösung irgend ein Chlorid, z. B. Kochsalz, zuzufügen. *Ldt.*

M. Delépine. Action de l'oxygène sur l'aldehyde formique dissous [1]). — Sauerstoff wirkt in der Kälte auch bei Gegenwart von Kalihydrat auf eine wässerige Lösung von *Formaldehyd* [2]) nicht ein. Auch eine 30proc. Lösung von Formaldehyd absorbirt bei längerem Erhitzen mit Luft in zugeschmolzenem Gefäfse auf 100° keine Spur Sauerstoff. Dagegen findet bei Gegenwart von Platinschwamm eine förmliche Verbrennung des Formaldehyds durch Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur statt, unter Entwickelung eines dem verbrauchten Sauerstoff gleichen Volumens Kohlensäure:

$$CH_2O + O_2 = CO_2 + H_2O.$$
$$(2\ \text{Vol.})\quad (2\ \text{Vol.}).$$

Se.

H. v. Pechmann. Glyoxalosazon aus Formaldehyd [3]). — Beim Zusammenbringen geeignet concentrirter essigsaurer Lösungen von Phenylhydrazin und Formaldehyd bei Temperaturen, bei denen die Flüssigkeit anfangs klar bleibt, entsteht *Glyoxalosazon* (Blättchen vom Schmelzp. 169 bis 170°), indem vermuthlich der Formaldehyd zunächst die Aldolcondensation erleidet und in Glycolaldehyd übergeht. Das aus dem Osazon herstellbare *Glyoxalosotetrazon*, $C_{14}H_{12}N_4$ [4]), krystallisirt aus kochendem Aceton oder Alkohol in dunkelrothen, fast schwarzen Blättchen vom Schmelzp. 152°. *Se.*

O. Loew. Richtigstellung in Betreff der Condensationsproducte des Formaldehyds [5]). — Loew stellt eine Reihe von Angaben in Tollens' „Handbuch der Kohlenhydrate", soweit sie seine Arbeiten betreffen, richtig und nimmt für sich in Anspruch, zum ersten Male und in gröfseren Mengen völlig unzersetzten synthetischen Zucker dargestellt zu haben. *Ldt.*

Lebbin. Zum Nachweis von Formaldehyd [6]). — Gleiche Volumina der zu prüfenden wässerigen Flüssigkeit und Resorcin-Natronlauge, enthaltend 5 Proc. Resorcin neben 40 bis 50 Proc. Aetznatron, werden circa eine halbe Minute gekocht. Bei Anwesenheit von Formaldehyd bis zu fünf- bis zehnmillionenfacher Verdünnung tritt deutliche Röthung ein. Farbstoffe und Eiweifskörper stören. Die Reaction ist eine specifische, nur Chloroform und Chloroform abspaltende Substanzen geben eine gleiche, doch nur

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 938—940. — [2]) Vgl. Delépine, JB. f. 1896, S. 657. — [3]) Ber. **30**, 2459—2461. — [4]) JB. f. 1888, S. 1368. — [5]) Chemikerzeitung **21**, 231—232. — [6]) Pharm. Zeitg. **42**, 19.

bis zu einer Verdünnung von 1:5000, so dafs Verwechselungen ausgeschlossen sind. Von Eiweifs enthaltenden Substanzen werden die Destillate geprüft. Auch ist die Destillation angezeigt, wenn die Probe z. B. Zucker enthält, der mit Laugen gebräunt wird. Harn wird mit Blutkohle entfärbt, dann direct geprüft. Im Harn von Menschen, die formaldehydhaltige Luft einathmeten, war schon nach einer Viertelstunde der Aldehyd nachweisbar. Normale, auch pathologische Harne geben die Reaction nicht. Im Blute lebender, Formaldehyd einathmender Thiere fiel die Reaction nicht positiv aus. Die quantitative, colorimetrische Bestimmung, für die sich Concentrationen von 1:100000 bis 1:1000000 eignen, wird ganz wie die colorimetrische Ammoniakbestimmung im Wasser ausgeführt. *Bl.*

G. Romijn. Ueber die Bestimmung des Formaldehyds[1]). — Verfasser untersucht die Methoden zur Formaldehydbestimmung nach Legler[2]) und nach Brochet und Cambier[3]) auf ihre Brauchbarkeit, bei Anwesenheit fremder Aldehyde und Ketone, wie Acetaldehyd, Benzaldehyd, Aceton. Aufserdem benutzt derselbe zwei neue Verfahren, von denen das erste auf Oxydation des Formaldehyds durch Jod in alkalischer Lösung und Bestimmung des Jodüberschusses beruht, während das zweite darauf basirt, dafs Cyankalium sich mit Formaldehyd verbindet, und dafs die Lösung des Additionsproductes, in angesäuerte Silbernitratlösung gebracht, nur den nicht gebundenen Ueberschufs des Cyans als Cyansilber fallen läfst. Nach der Jodmethode läfst sich reine Formaldehydlösung genau titriren, nicht aber bei Anwesenheit anderer Aldehyde. Die Cyankaliummethode ist auch unter diesen Umständen brauchbar. Bei der Hydroxylaminmethode haben fremde Aldehyde einen nachtheiligen Einflufs. Die Bestimmung nach Legler, die Verfasser etwas abändert und nur für gröfsere Concentrationen von Formaldehyd benutzt, wird durch die fremden Substanzen nicht gestört, ist aber weniger empfindlich als die anderen. *Bl.*

Ronald Orchard. Ueber die Bestimmung des Formaldehyds[4]). — H. Smith's Verfahren[5]) der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung ist umständlich, und bei Mengen unter 1 cg nicht anwendbar. Verfasser modificirt das alte Verfahren der Reduction mittelst Silberlösung. Die Probe wird mit titrirter Silberlösung am Rückflufskühler vier Stunden gekocht, das aus-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **36**, 18—24. — [2]) JB. f. 1883, S. 1602. — [3]) Compt. rend. **120**, 449 und 557. — [4]) Analyst **22**, 4. Jan.; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 441. — [5]) JB. f. 1896, S. 2212.

geschiedene Silber gewogen und das Resultat durch Bestimmung des unangegriffenen Silbernitrats als Chlorsilber controlirt. 1 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ = 0,0007495 g Formaldehyd. *Bl.*

Norman Leonard u. Harry M. Smith. Ueber die Trennung und Bestimmung des Formaldehyds [1]). — Smith's [2]) Verfahren zur Formaldehydbestimmung ist auf alte oder saure Milch nicht anwendbar, da diese an und für sich ein Permanganat reducirendes Destillat liefert. Nach dem Abdestilliren von selbst vier Fünfteln der Flüssigkeit bleibt etwas Formaldehyd noch zurück, zur Erklärung von Verlusten braucht also eine partielle Zersetzung des Formaldehyds durch Milchbestandtheile nicht angenommen zu werden. *Bl.*

Cotton. Bestimmung von Salpetersäure durch Formaldehyd und umgekehrt [3]). — In concentrirter Lösung ist die Reaction zwischen den beiden Substanzen, die sich unter Bildung von Kohlensäure und Stickstoff vollzieht, sehr heftig, in sehr verdünnter Lösung zu langsam, doch glaubt Verfasser, dafs die Reaction zur wechselseitigen Bestimmung eines der beiden Körper durch den anderen verwerthet werden kann. *Bl.*

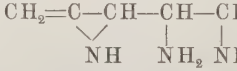
Paul Strüver. Bestimmung des für Desinfectionszwecke mittelst Lampen oder durch Formalin bezw. Holzin erzeugten Formaldehyds [4]). — Verfasser hat zunächst eine Lampe, bei der der Methylalkohol durch glühendes Platin in Formaldehyd verwandelt wird, geprüft und gefunden, dafs nur 2,5 bis 2,8 Proc. des Methylalkohols zu Formaldehyd oxydirt werden. Der Formaldehyd wurde in Ammoniak geleitet, wobei Hexamethylamin gebildet wird. Letzteres wurde entweder quantitativ bestimmt oder es wurde aus dem Verbrauch des als Absorptionsflüssigkeit dienenden Ammoniaks auf titrimetrischem Wege die Menge des gebildeten Formaldehyds ermittelt. Mit dem Tollens'schen Apparate, der für den Gebrauch in der Praxis zu unhandlich sein dürfte, gelang es Verfasser nur im höchsten Falle 9,28 Proc. des Methylalkohols in Formaldehyd überzuführen. Mit der Lampe von Dieudonné Krell wurde annähernd die gleiche Ausbeute erzielt. Verfasser hat nun schliefslich Desinfectionsversuche in einem eisernen Schranke von ca. 1 cbm Rauminhalt mit Formaldehyddämpfen, die er mittelst der Dieudonné'schen Lampe erzeugte, angestellt. Im gut verschlossenen Schrank konnten nach 24 Stunden von

---

[1]) Analyst **22**, 5. bis 6. Jan.; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 441—442. — [2]) JB. f. 1896, S. 2212. — [3]) Bull. Pharm. de Lyon; Ref.: Rép. Pharm. [3] **9**, 450; Chemikerzeit. **21**, Rep. 254. — [4]) Zeitschr. Hyg. **25**, 356—388.

dem anfangs vorhandenen Formaldehyd nur noch 41 Proc. nachgewiesen werden. Für einen Raum von 1 cbm reichen schon 3,8 g Formaldehyd aus, um Cholera-, Diphtherie-, Typhusbacillen, Bact. coli, Streptococcen abzutödten. Es müssen zu diesem Zwecke 60 ccm Methylalkohol verwendet werden. Für Milzbrandsporen ist die doppelte Menge nöthig. Zur Desinfection kleinerer Räume ist es vortheilhafter, Formalin durch einen Sprayapparat zu zerstäuben, während man gröfsere Räume, wie Zimmer, mittelst des von Trillat angegebenen Apparates desinficirt. Bei dem letztgenannten Apparate bedient man sich des in einem Autoclaven befindlichen *Formochlorals*. Die Desinfectionsleistung des *Holzins* schliefslich kommt derjenigen des Formalins und des Formochlorals gleich, nur kann man gröfsere Räume mit einem Apparate allein nicht desinficiren. *Tr.*

Ueber die Constitution des Hexamethylentetramins veröffentlichte G. Cohn[1]) eine Mittheilung, welche keine neuen experimentellen Angaben über diese Base enthält. Die vom Verfasser aufgestellte Formel, nach welcher das Hexamethylentetramin den Ammoniakabkömmling einer Methylenarabinose,



darstellt, ist nicht ernsthaft zu discutiren, da sie in unvereinbarem Widerspruch steht mit mehreren sicher festgestellten Thatsachen, insbesondere mit der glatten Aufspaltung der Base durch Mineralsäuren in ihre Componenten Ammoniak und Formaldehyd. Hieraus geht mit Sicherheit hervor, dafs im Hexamethylentetramin keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-, sondern nur Kohlenstoff-Stickstoffbindungen anzunehmen sind, wie es alle bisherigen Formulirungen übereinstimmend zum Ausdruck bringen. *Dd.*

Marcel Delépine[2]) hat das *Diäthylformocarbothialdin* dargestellt. — Läfst man den *Körper*, $CH_2{=}N{-}C_2H_5$, oder besser dessen dreifaches Polymere, $(CH_2{=}N{-}C_2H_5)_3$, in Reaction treten mit Schwefelkohlenstoff, so resultirt das *Diäthylformocarbohialdin*, $CS_2(CH_2{=}NC_2H_5)_2$, welches aus absolutem Alkohol in Form weifser Krystalle hinterbleibt. Die Krystalle schmelzen bei 75°, erstarren bei 55°, zeigen aber bei wiederholtem Schmelzen wieder den ursprünglichen Schmelzpunkt. Mit Jodmethyl liefert das Thialdin geringe Mengen eines oberhalb 200° siedenden Körpers, wahrscheinlich $(CH_3S)_2C{=}NC_2H_5$. *Sm.*

---

[1]) J. pr. Chem. **56**, 345—352. — [2]) Bull. soc. chim. **15/16**, 899.

Marcel Delépine. Sur l'aldéhydate d'ammoniaque [1]). — Das Ammoniakaldehydat, das bisher als Hydroxyäthylidenamin aufgefafst wurde, ist das *Hydrat des Aethylidenimins*, $C_2H_5N.H_2O$. Das *Aethylidenimin*, $(CH_3-CH=NH)_3$, entsteht unter Abspaltung von Wasser beim Stehenlassen des Ammoniakaldehydats im Vacuum über Schwefelsäure, es bildet schöne, farblose Krystalle, die gegen 85° schmelzen, bei 123 bis 124° sieden und von Wasser, sowie von den üblichen organischen Lösungsmitteln aufgenommen werden, während das Ammoniakaldehydat in Chloroform, Benzol und Xylol unlöslich ist. Das *Pikrat* des *Aethylidenimins*, $C_6H_2(NO_2)_3OH(C_2H_5N)_3 + C_2H_5OH$, entsteht beim Mischen einer lauwarmen, gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Alkohol mit alkoholischen Lösungen des Ammoniakaldehydats oder des Aethylidenimins in langen, schön gelben Nadeln, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten. *Se.*

Louis Simon. Un réactif coloré de l'aldehyde ordinaire [2]). — Eine wässerige verdünnte Lösung von Aldehyd wird mit einigen Tropfen einer wässerigen *Trimethylaminlösung*, dann mit einigen Tropfen einer verdünnten, kaum gefärbten Lösung von *Nitroprussidnatrium* versetzt. Es entsteht allmählich eine schöne blaue Färbung, die nach 15 Minuten wieder verschwindet. Es läfst sich so Aldehyd in einer Verdünnung von $^1/_{10000}$ noch mit Sicherheit nachweisen. Diese Reaction ist charakteristisch für den *Aethylaldehyd*, andere Aldehyde, sowie ketonartige Verbindungen geben sie nicht. Auf Zusatz von Essigsäure verschwindet die Blaufärbung, ebenso auf Zusatz von Ammoniak, so dafs eine Verwechselung dieser Aldehydreaction mit der Blaufärbung, welche die Pyruvinsäure und ihre Abkömmlinge mit Ammoniak und den Aminen in Gegenwart von Nitroprussidnatrium liefern [3]), nicht zu befürchten ist. *Se.*

Emil Fischer u. Georg Giebe. Darstellung der Acetale [4]). — Diese neue Methode zur Darstellung der Acetale beruht auf der Einwirkung sehr verdünnter alkoholischer Salzsäure auf Aldehyde. Es gelingt so, viele Aldehyde der aliphatischen und der aromatischen Reihe leicht und mit guter Ausbeute in Acetale umzuwandeln. *Diäthylacetal* (Siedep. 102 bis 104°) bildet sich bei 18stündigem Stehenlassen einer Mischung von 20 g Aldehyd mit 80 g Alkohol, der 1 Proc. trockene Salzsäure enthält. Das Reactionsproduct wird mit dem gleichen Volumen verdünnter Pottaschelösung versetzt, das sich abscheidende Oel in Aether gelöst,

---

[1]) Compt. rend. **125**, 951. — [2]) Daselbst, S. 1105—1107. — [3]) Daselbst, S. 534. — [4]) Ber. **30**, 3053—3059.

die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt. Auf analoge Weise wird *Propiondiäthylacetal* und *Oenanthodiäthylacetal*, $C_6H_{13}.CH(OC_2H_5)_2$ (Siedep. unter 774 mm Druck 204 bis 205°, spec. Gew. 0,836 bei 17°), hergestellt. — *Dimethylmethylal* entsteht beim Erwärmen von feingepulvertem Paraformaldehyd mit der $2^1/_2$fachen Menge salzsäurehaltigem Methylalkohol oder beim Stehenlassen einer Mischung der käuflichen 35- bis 40 proc. Formaldehydlösung mit 2 proc. methylalkoholischer Salzsäure und Chlorcalcium. — *Glycoldimethylacetal*, $HO.CH_2.CH(OCH_3)_2$ (Siedep. 158 bis 159° unter 749 mm Druck), bildet sich beim Auflösen von Glycolaldehyd in salzsäurehaltigem Methylalkohol nach zweitägigem Stehen. *Acroleïn* wird durch alkoholische Salzsäure in *Triäthoxypropan*, $C_2H_5O.C_2H_4.CH(OC_2H_5)_2$, *Dibrompropanal (Acroleïndibromid)* in das *Diäthylacetal* eines *Aethoxybrompropanals*, $C_2H_3Br(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ (Siedep. 103 bis 104° unter 14 mm Druck, spec. Gew. 1,185 bei 15°), übergeführt. — *Benzdiäthylacetal* läfst sich nur durch 60stündiges Erwärmen einer Mischung von Benzaldehyd (1 Thl.) und 1 proc. alkoholischer Salzsäure (5 Thle.) herstellen. Der noch unveränderte Antheil des Benzaldehyds wird durch Schütteln mit wässeriger Hydroxylaminlösung in Benzaldoxim übergeführt, Natronlauge zugesetzt und das Acetal mit Petroleumäther ausgezogen. Die Acetale der Nitrobenzaldehyde bilden sich schon bei 24stündigem Stehenlassen der Nitrokörper mit 1 proc. methylalkoholischer Salzsäure. Das *p-Nitrobenzdimethylacetal* siedet unter 774 mm Druck bei 294 bis 296°, es riecht blumenartig und erstarrt bei sehr starker Abkühlung zu einer bei 23 bis 25° schmelzenden Masse. Das *o-Nitrobenzdimethylacetal*, ein schwach grünlich-gelbes Oel, siedet unter 11 mm Druck unzersetzt bei 138 bis 139°. Mit fester Kohlensäure und Aether abgekühlt, erstarrt es, ebenso wie das nachstehend erwähnte *Anisdimethylacetal*, $CH_3O.C_6H_4.CH(OCH_3)_2$, zu einer weifsen krystallinischen Masse. Das Anisdimethylacetal bildet sich ebenso schwierig aus Anisaldehyd, wie das Benzdiäthylacetal aus Benzaldehyd. Es ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel vom Siedep. 253° unter 764 mm Druck und dem spec. Gew. 1,078 bei 14°. — Das *Piperonaldimethylacetal* entsteht bei 40stündigem Erhitzen von Piperonal mit 1 proc. methylalkoholischer Salzsäure auf 100°, es siedet unter 757 mm Druck bei 271 bis 272°, und riecht angenehm, aber nicht besonders charakteristisch. Aus den aromatischen Oxyaldehyden (Salicylaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd und Vanillin) konnten die entsprechenden Acetale nach der vorstehend angegebenen Methode nicht gewonnen werden. *Se.*

Paul Rivals[1]) berichtete über das *Acetal* und das *Monochloracetal*. — Er bestimmte die Bildungswärme von Acetal = + 125,6 Cal. und von Monochloracetal = + 129,7 Cal. und stellt folgende Relationen auf:

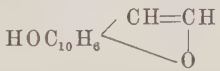
C_2H_4O flüssig + Cl_2 = C_2H_3ClO flüssig + HCl Gas . . . . . + 28,3 Cal.
$C_6H_{14}O_2$ flüssig + Cl_2 = $C_6H_{13}ClO_2$ flüssig + HCl Gas . . . . . + 26,1 Cal.

und

C_2C_4O flüssig + 2 C_2H_6O flüssig — H_2O flüssig = $C_6H_{14}O_2$ flüssig . — 2,3 Cal.
C_2H_3ClO flüssig + 2 C_2H_6O flüssig — H_2O flüssig = $C_6H_{13}ClO_2$ flüssig . . — 4 Cal.

Es scheint also die Einführung von Chlor in den Aldehyd keinen merkbaren thermischen Einfluſs auf die Bildung der Aethylderivate des Aldehyds auszuüben. *Sm.*

Julius Hesse. Ueber einige Derivate des Acetals[2]). — Verfasser hat durch Einwirkung von Chloracetal auf die Naphtole Furanderivate erhalten. Er lieſs zu diesem Zwecke äquimolekulare Mengen von Naphtol, alkoholisches Kali in 10 proc. Lösung und Chloracetal 10 Stunden im Rohr bei 200° auf einander einwirken. Der Röhreninhalt wurde mit Natronlauge gewaschen, ausgeäthert und destillirt. Ausbeute 50 Proc. Die erhaltenen Körper der Constitution



addiren 1 Mol. Chlor oder Brom, geben mit concentrirter Schwefelsäure grüne, durch Natronlauge in Braun umschlagende Lösungen und sind in Alkohol und Aether mit blauer Fluorescenz löslich. α-Naphtofurfuran, weiſse Blättchen, unlöslich in Wasser, Schmelzp. 59°, Siedep. 288°; β-Naphtofurfuran, Schmelzp. 65°, Siedep. 280°. Verwendet man an Stelle der alkoholischen Kalilauge Natriumalkoholat, so erhält man Naphtoxylacetal. Hier braucht man nur drei Stunden zu erhitzen. Der Körper $C_{10}H_7O.CH_2.CH.(OC_2H_5)_2$, gelbes Oel, siedet bei 240° und 60 mm, erstarrt noch nicht bei — 15°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das Aldehydhydrat. Phenol und Kresol liefern, unter den gleichen Bedingungen mit Choracetal condensirt, einerlei ob bei Gegenwart von alkoholischer Lauge oder Alkoholat, immer nur Oxylacetale. Das p-Kresoxylacetal, $C_7H_7OCH_2CH(OC_2H_5)_2$, mit Wasserdämpfen flüchtig, Siedep. 262

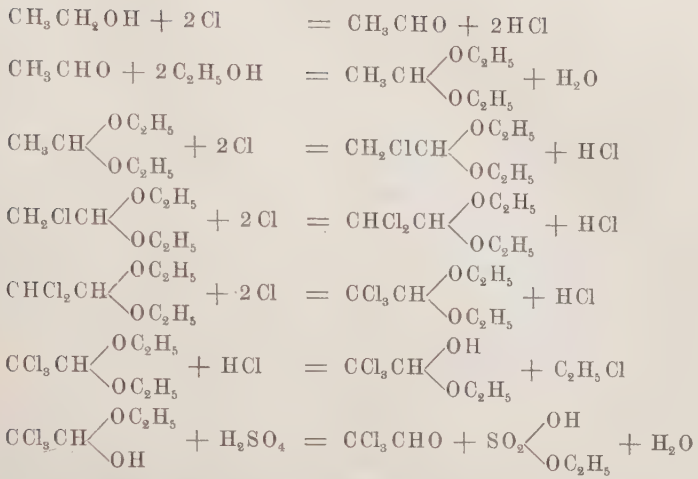
[1]) Compt. rend. **122**, 1488. — [2]) Ber. **30**, 1438—1442.

bis 263°, geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in sein Aldehydhydrat über, $C_7H_7OCH_2CHO + H_2O$, lange Nadeln vom Siedep. 65°, von aromatischem Geruch und in Wasser und den meisten Solventien löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure Violettfärbung unter Verharzung. Das Hydratwasser entweicht unter 50 mm Druck bei 60°. Bei 175° destillirt dann der freie Aldehyd als gelbliche Flüssigkeit über, der aber immer noch etwas Hydrat enthält. Die wässerige Lösung des Hydrats reducirt ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehling's Lösung. Sein Hydrazon bildet Nadeln vom Schmelzp. 106°; sein Oxim, $C_7H_7O.CH_2.CH:NOH$, bildet sich beim Stehenlassen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda. Feine Nadeln, aus Alkohol, Aether, Ligroin, Petroläther rhombische Tafeln vom Schmelzp. 68°. Durch Kochen mit Silberoxyd wird das Hydrat zur p-Kresoxylessigsäure oxydirt. Die m-Kresolderivate sind denen des p-Kresols ganz ähnlich. m-Kresoxylacetal, farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, Siedep. 262 bis 263°; Aldehydhydrat, Schmelzp. 56°; Hydrazon, gelbe Nadeln, Schmelzp. 72°; Oxim, weifse Nadeln, Schmelzp. 82°. Das Chloratom im Chloracetal gegen die Cyangruppe zu vertauschen, gelang nicht. Einwirkung von molekularem Silber auf Monohalogenacetal führte nur zu Zersetzungen. Einwirkungsversuche von Chloracetal auf Natriummalonsäureester sowie Natriumacetessigester waren ohne Erfolg. Jodacetal war ebenso wenig reactionsfähig. Das Jodacetal hierzu wurde durch tagelanges Eintragen von 20 g Jod in 8 g feingepulverter Jodsäure und 30 g Acetal bei 10 bis 15° erhalten. Das Monojodacetal, $JCH_2CH(OC_2H_5)_2$, ist eine wasserhelle Flüssigkeit von der Dichte 1,4944 bei 15° und dem Siedep. 190° (unter Zersetzung) bei gewöhnlichem, und dem Siedep. 100° bei 10 mm Druck. *Ldt.*

Wachhausen. Zersetzende Einwirkung von Paraldehyd auf Jodverbindungen [1]). — Jodkaliumlösung und Paraldehyd gemischt bringt eine braune Färbung hervor, die von ausgeschiedenem Jod herrührt. Diese Reaction ist zwar langsam, aber empfindlicher als diejenige mit Chlor, Eisenchlorid oder Jod läfst sich so noch bei einer Verdünnung von 1:1000000 nachweisen. *Ldt.*

A. Trillat. Sur le chloral au point de vue industriel [2]). — Bildungsweise des Chlorals. Die Einwirkung von Chlor auf Alkohol vollzieht sich nach Verfasser in mehreren Phasen, für die folgende Gleichungen aufgestellt werden:

[1]) Deutsche Chemikerzeit. **12**, 77; nach Pharm. Zeitg. **11**, 97. — [2]) Bull. soc. chim. **17**, 230—234.



Das Chloral tritt dann mit 1 Mol. Wasser zu Chloralhydrat zusammen. Bei der praktischen Darstellung sind drei verschiedene Phasen zu unterscheiden: 1. Die Darstellung des Chloralalkoholats. 2. Umwandlung des Alkoholats in Chloral. 3. Umwandlung des Chlorals in Chloralhydrat. Verfasser giebt dann eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Processe, ohne dabei wesentlich Neues mitzutheilen. — Das Chloralalkoholat, welches häufig mit dem Chloralhydrat verwechselt wird, ist in Wasser weniger löslich als Chloralhydrat. Seine Krystalle schmelzen bei 46° und werden durch Alkalien in Chloroform und ameisensaures Salz zerlegt. — Chloralhydrat schmilzt bei 57° und verflüchtigt sich bei 97,5°. Es soll kein Chloralalkoholat enthalten. *Mt.*

J. W. Mallet. Note on a some what remarkable case of the rapid polymerisation of chloral [1]). — Eine *Chloral* enthaltende, luftdicht verschlossene Glasflasche wurde in Folge der Bildung von *Metachloral* über Nacht in kleine Stücke zertrümmert. Das Chloral war über ein Jahr in derselben Flasche aufbewahrt und ursprünglich ganz klar gewesen. Es enthielt aber wahrscheinlich Spuren von Schwefelsäure und kurze Zeit vor dem Vorfall einige Flocken von Metachloral. *Se.*

J. Lesinsky und Ch. Gundlich. Verhalten von Chloralhydrat gegen Ammoniumsulfid [2]). — Die Verfasser machten darauf aufmerksam, dafs beim Behandeln von Chloralhydrat in wässeriger Lösung mit einer Ammoniumpolysulfidlösung ein Niederschlag

[1]) Chem. News **76**, 280. — [2]) Amer. Chem. J. **19**, 603–606.

entsteht, welcher je nach den Versuchsbedingungen roth, gelb oder braun gefärbt ist. Die Natur desselben ist noch nicht aufgeklärt. *Wt.*

Leopold Kohn. Ueber Condensationsproducte des Isovaleraldehyds. II. Das Valeraldol[1]). — Bei dem Versuche, den Körper $(C_5H_{10}O)_n$[2]) darzustellen, wurde ein anderes Polymeres erhalten und untersucht. Durch Zutropfenlassen von alkoholischem Kali (10 g 10 proc.) zu Valeral (5 g) bei 10 bis 15° bis zum Verschwinden des Aldehydgeruchs wurde ein Oel vom Siedep. 120° bei 18 mm erhalten, das neutral reagirt und sich an der Luft nicht oxydirt. Aus den folgenden Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dafs es ein Valeraldol der Constitution

$$(CH_3)_2:CH-CH_2.CHOH.CH.CH.(CH_3)_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COH$$

ist. Da seine Darstellung auf die angegebene Weise leicht mifsräth, wenn man etwas zu viel alkoholisches Kali angewandt oder nicht genügend gekühlt oder nach dem Einträufeln nicht sofort neutralisirt hat, so wurden frühere Literaturangaben nachgeprüft und dabei gefunden, dafs die Darstellung des Aldols am einfachsten durch Eintragen von festem Kali in Valeral unter Kühlung und alsbaldiger Verdünnung und Neutralisirung geschieht. Das sich als Oel abscheidende Aldol kann ohne Weiteres verarbeitet werden. Hierbei vermeidet man eine Destillation, wobei immer starke Verluste dadurch entstehen, dafs das Aldol sich unter Wasserabspaltung in das ungesättigte Isopropylisobutylacroleïn verwandelt. Dieser Wasseraustritt ist auch durch Stehenlassen mit Alkalien und Säuren zu bewirken. Auch bei der Darstellung des Oxims konnte ein dem Aldol entsprechendes Oxim bei 169° und 25 mm erhalten werden; dasselbe ging aber bei weiterer Destillation in das Oxim des ungesättigten Aldehyds über. Durch Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung wurde eine schwer fest werdende Säure erhalten vom Schmelzp. 57°, welche als Isopropylisobutylhydracylsäure aufzufassen ist. Diese Säure glaubten Hantzsch und Wohlbrück[3]) schon einmal aufgefunden zu haben. Ihre Eigenschaften stimmen jedoch nicht mit der hier gefundenen überein, und da auch andere Chemiker zu Resultaten gelangt sind, die von denen Hantzsch's abweichen, so ist der Säure von Hantzsch eine andere Constitution zuzuschreiben. Acetylirungsversuche, desgleichen Reductionsversuche

[1]) Monatsh. Chem. **18**, 189—198. — [2]) JB. f. 1896, S. 665. — [3]) JB. f. 1887, S. 1756.

mifslangen. Jedenfalls bewirkten die angewandten Reagentien hauptsächlich Wasserabspaltung. Das eingangs erwähnte Product $(C_5H_{16}O)_n$ scheint Reychler[1]) in den Händen gehabt zu haben, als er Valeral und Pottasche vier Stunden erhitzte. Daneben erhält man aber aufserdem noch den Aldehyd, $C_{10}H_{18}O$. *Ldt.*

A. Reychler. Note sur les produits de condensation de l'aldehyde isovalérianique[2]). — Reychler hat die Versuche von Gaefs und Hell[3]) über Condensation des Isovaleraldehyds wiederholt, aber die Rectificationen im Vacuum ausgeführt. Er gelangte zwar auch zu einem Körper von ähnlichem Siedepunkt wie diese, dem er nach Analyse, Gefrierpunktserniedrigung, Molekularberechnung nach Traube etc. die Formel $C_{10}H_{20}O_2$ geben konnte, konnte es aber als Aldol, als welches er es anspricht, nicht bestimmen, da er weder Silberspiegel noch Oximreaction etc. hervorrufen konnte. *Ldt.*

Henry B. Hill and Eugene T. Allen. On certain Derivatives of Brommaleic and Chlormaleic Acid Aldehydes[4]). — Limpricht (Ann. Chem. **165**, 287) erhielt durch die Einwirkung von wässerigem Brom auf Brenzschleimsäure eine krystallinische Verbindung: $C_6H_4O_3$, die er für den Halbaldehyd der Fumarsäure hielt. Den Verfassern gelang es bei Wiederholung dieses Versuches nicht, einen festen Körper zu bekommen, sondern sie erhielten eine syrupöse Masse, die Aldehydreactionen gab. Mit Hydroxylaminchlorhydrat entstand aus diesem Product eine kleine Menge Oxim eines bromhaltigen Säurealdehyds. In gröfserer Ausbeute konnte dieser Körper erhalten werden, wenn man Brenzschleimsäure statt mit 2 mit 3 Mol. Brom behandelte. $C_5H_4O_3 + 3Br_2 + 2H_2O = C_4H_3BrO_3 + CO_2 + 5HBr$. Aus der wässerigen Lösung des Reactionsproductes erhält man mit salzsaurem Hydroxylamin ein Oxim, das von den beigemengten Verunreinigungen durch kurzes Erwärmen mit wenig Wasser befreit wurde. Das Brommaleïnsäurealdoxim, $C_4H_4BrNO_3$, krystallisirt in kleinen, kurz abgestumpften Prismen, die bei 143° unter Explosion schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser. Beim Kochen mit Wasser wird das Oxim wenig angegriffen, beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 110° wird es in das saure Ammoniumsalz der Brommaleïnsäure, $C_4H_3BrO_4$, Schmelzp.

---

[1]) Siehe nachstehendes Referat. — [2]) Bull. soc. chim. **15**, 970—973. — [3]) Ber. **8**, 369. — [4]) Amer. Chem. J. **19**, 650—667.

127 bis 129°, verwandelt; das Baryumsalz dieser Säure, $BaC_4HBrO_4 . 2^1/_2 H_2O$, bildet kugelige Aggregate. Die Brommaleïnsäure direct aus dem Reactionsproducte der Brenzschleimsäure mit Brom abzuscheiden, gelang nicht. Von dem Brommaleïnsäurealdoxim wurden folgende Salze hergestellt: Baryumsalz, $Ba(C_4H_3BrNO_3)_2 . 4H_2O$, lange, glasige, spröde Nadeln, die wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser sind. Bleisalz, $Pb(C_4H_3BrNO_3)_2$, ist wenig löslich in kaltem Wasser, aus heifsem krystallisirt es in feinen, glänzenden Nadeln. Das Silbersalz bildet weifse mikroskopische Nadeln. Der Methylester des Brommaleïnsäurealdoxims, $C_4H_3BrNO_3CH_3$, entsteht durch Erwärmen der Lösung des Aldoxims in Methylalkohol mit etwas concentrirter Schwefelsäure und bildet farblose Nadeln, die bei 152 bis 153° schmelzen. Der Ester ist leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig löslich in heifsem Benzol, Aether, Ligroin. — Brommaleïnsäureanhydrid, $C_4H_2BrNO_2$, erhält man, wenn man das Aldoxim in wenig Schwefelsäure löst und die klare Lösung unter Abkühlen in wenig kaltes Wasser gieſst; dünne Nadeln, Schmelzp. 82 bis 83°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Substanz und wenig über 83° geht sie in Brommaleïnimid über. Das Anhydrid entsteht auch mit concentrirter Salzsäure, dagegen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure nicht. In Alkalicarbonat löst es sich langsam unter Zersetzung. — Das Mucochloroximanhydrid, $C_4HCl_2NO_2$, entsteht auf dieselbe Weise wie die vorige Verbindung aus Mucochloroxim; es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in Aggregaten dicker, schiefer Tafeln, die bei 76 bis 77° schmelzen und leicht löslich sind in Alkohol, Chloroform und Benzol, wenig löslich in Aether und kaltem Schwefelkohlenstoff, leicht in heifsem Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin. — Brommaleïnimid, $C_4H_2BrNO_2$, entsteht nicht direct aus Brommaleïnsäurealdoxim, sondern aus dem Anhydrid des Oxims durch vorsichtiges Erhitzen; es schmilzt bei 149 bis 150°. Mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entstehen aus dem Brommaleïnsäurealdoxim folgende Producte: Bromammonium, Brommaleïnsäure und in Folge Addition bei längerem Stehen Dibrombernsteinsäure. Die letztere entsteht auch, wenn man in die Lösung des Oxims in Eisessig, der mit 20 Proc. Essigsäureanhydrid versetzt ist, Bromwasserstoff einleitet. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in jene Lösung entsteht Chlorbrombernsteinsäure, $C_4H_4BrClO_4$, in Form von durchsichtigen, rechtwinkelig abgestumpften Prismen, die sich bei 170° zersetzen, ohne zu schmelzen; sie sind löslich in Wasser und Alkohol, weniger löslich in Aether, schwer löslich in Chloroform und Ligroin. Während das Oxim

weder mit Salzsäure noch mit Bromwasserstoffsäure directe Additionsproducte giebt, entstehen solche leicht aus dem Methylester. Sättigt man die methylalkoholische Lösung des Esters mit Salzsäure, so erhält man den Methylester des Chlorbrombernsteinsäurealdoxims, $C_4H_4ClBrNO_3.CH_3$; lange, dünne, durchsichtige Prismen, Schmelzp. 167 bis 168°, löslich in heifsem Wasser, durch längeres Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein. Mit Bromwasserstoffsäure entsteht der Methylester des Dibrombernsteinsäurealdoxims, $C_4H_4Br_2NO_3.CH_3$; kleine, flache Prismen, Schmelzp. 161 bis 162°. Brom wird von Brommaleïnsäureester in Chloroformlösung bei Ausschlufs von Wasser bei 75 bis 80° ebenfalls addirt unter Bildung von Tribrombernsteinsäurealdoxim, $C_4H_4Br_3NO_3$; rechtwinkelige Tafeln, die an der Luft trübe werden und zwischen 130 und 150° schmelzen und unlöslich sind in Chloroform. Eine Lösung von Tribrombernsteinsäurealdoxim in warmem Wasser zersetzt sich und es entsteht Dibromacroleïnoxim, $C_3H_3Br_2NO$, nach der Gleichung: $C_4H_4Br_3NO_3 = C_3H_3Br_2NO + Cl_2 + HBr$. Aus Ligroin bildet dies Oxim dünne Nadeln vom Schmelzp. 104°; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin. Es löst sich auch in Alkalien, aber nicht in Alkalicarbonaten. Durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt sich das Dibromacroleïnoxim, schneller erfolgt diese Zersetzung durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure unter Verbreitung eines scharfen Geruchs nach Acroleïn. Destillirt man das Zersetzungsproduct mit Wasserdampf, so bleibt im Rückstand Hydroxylamin und etwas Dibrommaleïnsäure. Aus dem Destillat, das Aldehydreactionen gab, fällte salzsaures Hydroxylamin Dibromacroleïnoxim vom Schmelzp. 104°. Der Aldehyd selbst liefs sich aus der Lösung nicht isoliren. Feuchtes Silberoxyd oxydirt den Aldehyd zu einer Säure, die wahrscheinlich α-β-Dibromacrylsäure ist. Dieselbe bildet dicke Prismen vom Schmelzp. 83 bis 84°. Es ist bemerkenswerth, dafs aus dem Tribrombernsteinsäurealdoxim so eine Dibromacrylsäure entsteht, die der aus Tribrombernsteinsäure selbst erhaltenen isomer ist. Den Dichlormaleïnsäurealdehyd herzustellen, gelang nicht, sein Oxim dagegen erhält man verhältnifsmäfsig leicht, wenn man Brenzschleimsäure in concentrirter Salzsäure suspendirt und unter Kühlung mit fein gepulvertem Mangandioxyd versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtrirt, verdünnt und mit Aether extrahirt. Der Rückstand der ätherischen Lösung bildet eine zähe, unkrystallinische Masse, die leicht in das Chlormaleïnsäurealdoxim übergeführt werden kann. Dasselbe schmilzt

bei 150° unter Zersetzung, beim Erhitzen mit Wasser auf 110° entsteht Chlormaleïnsäure vom Schmelzp. 111°. Das Baryumsalz hat die Zusammensetzung $BaC_4HClO_4\,2\,H_2O$. Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht aus dem Oxim leicht das Anhydrid, $C_4H_2ClNO_2$, das glänzende, durchsichtige Schuppen vom Schmelzp. 58° bildet und unlöslich in Ligroin, löslich in allen anderen Lösungsmitteln ist. Der Methylester des Chlormaleïnsäurealdoxims, $C_4H_3ClNO_3.CH_3$, entsteht beim Kochen der Lösung des Oxims in Methylalkohol mit etwas concentrirter Schwefelsäure. Der Ester bildet dünne, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 130° und ist löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Sättigt man eine Lösung des Oxims in Methylalkohol unter Kühlung mit Salzsäuregas, so hat sich nach einigen Tagen der Methylester des Dichlorbernsteinsäurealdoxims, $C_4H_4Cl_2NO_3.CH_3$, gebildet; Schmelzp. 135°, leicht löslich in Alkohol. Durch Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf eine methylalkoholische Lösung des Oxims entsteht ein bei 145° schmelzender Körper, der nicht näher untersucht wurde, aber ohne Zweifel der Methylester eines Chlorbrombernsteinsäurealdoxims und der oben beschriebenen Verbindung isomer ist. *Bru.*

Adolf Baeyer. Ueber den Doppelaldehyd der Korksäure [1]). — *Sebacinsäure* wird nach Auwers und Bernhardi [2]) bromirt und durch Kochen mit Barytwasser in *dioxysebacinsaures Baryum* [3]) übergeführt, dieses (1 Mol.) mit Bleisuperoxyd ($2^1/_2$ Mol.) und 25 proc. Phosphorsäure gemischt. Beim Durchleiten von Wasserdampf findet eine starke Kohlensäureentwickelung statt, das Destillat wird durch Hydroxylaminchlorhydrat krystallinisch gefällt. Nach Beendigung der Reaction wird es mit Ammonsulfat gesättigt und mit Aether ausgezogen. Dieser hinterläfst beim Abdestilliren ein farbloses Oel, den *Doppelaldehyd der Korksäure* (Octandial), $CHO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CHO$, das im Vacuum unter 30 mm Druck gröfstentheils bei 140 bis 145° übergeht. Das Destillat erstarrt schnell zu einer kautschukartigen, allmählich steinhart werdenden Masse von der Zusammensetzung des Octandials. Der neue Aldehyd polymerisirt sich also sehr schnell, er siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 230 bis 240° unter theilweiser Zersetzung, riecht wie Oenanthol und zeigt alle Aldehydreactionen. Seine *Hydroxylaminverbindung*, $C_8H_{14}(NOH)_2$, wird durch Hydroxylaminchlorhydrat aus der wässerigen Lösung des

[1]) Ber. **30**, 1962—1965. — [2]) JB. f. 1891, S. 1586, 1589. — [3]) JB. f. 1887, S. 1845 (Dioxysebacinsäure).

Korksäuredoppelaldehyds als krystallinischer Niederschlag gefällt, aus heifsem Wasser umkrystallisirt bildet sie ein aus verwachsenen Prismen bestehendes Krystallpulver vom Schmelzp. 150 bis 155°. Die *Semicarbazidverbindung*, $C_8H_{14}(=N.NH.CO.NH_2)_2$, fällt aus der wässerigen Lösung des Aldehyds auf Zusatz von salzsaurem Semicarbazid in kugeligen Aggregaten vom Schmelzp. 183 bis 185° aus. Durch Kaliumpermanganat wird der Doppelaldehyd der Korksäure leicht zu *Korksäure* oxydirt. Durch Erhitzen, sowie durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird der polymerisirte Aldehyd wieder in den einfachen übergeführt. *Se.*

Ketone.

O. Porsch. Verbesserungen an Apparaten zur Herstellung von Aceton[1]). Engl. Pat. Nr. 5255. — Der Apparat, den Verfasser verwendet, besteht aus einem Mischkessel mit Doppelboden, dessen Zwischenraum mit geschmolzenem Blei ausgefüllt ist, das auch in diesem Zustande erhalten wird durch die Hitze eines das Mischgefäfs umgebenden Ofens. Der Vortheil, welcher mit der Anwendung dieses Apparates verbunden ist, besteht darin, dafs jede Ueberhitzung des Inhaltes und jede Temperaturschwankung während der Acetonbildung vermieden und so ein an Aldehyd und höheren Ketonen freies Product gewonnen wird. In einem solchen Apparate werden Acetate bei Gegenwart eines Ueberschusses von Kalkhydrat der trockenen Destillation unterworfen; nachdem etwa 12 Proc. des Acetons überdestillirt sind, wird überhitzter Dampf eingeblasen, um das Abtreiben der noch bei der Masse zurückgebliebenen Antheile zu beschleunigen. Die Acetondämpfe werden condensirt zu dem Rohaceton, das mit der zehnfachen Menge Wasser gemischt und an einem kalten Orte der Ruhe überlassen wird. Der an der Oberfläche sich ansammelnde Theer wird durch Abgiefsen entfernt und die klare, wässerige Acetonlösung in einer Colonne fractionirt. Die ersten und letzten Destillate werden gesondert aufgefangen, die mittleren, 90 bis 96 Proc. Aceton enthaltenden Antheile werden nochmals rectificirt. Wenn durch eine jodometrische Bestimmung sich ergiebt, dafs der Gehalt an Aldehyd gröfser als 0,1 Proc. ist, so wird das Aceton durch rothglühende Röhrchen in Gasform hindurchgeleitet und dann wieder condensirt. Hierdurch werden die höheren Ketone

[1]) Chem. Ind. **20**, 162.

gespalten. Die Ausbeute beträgt aus dem käuflichen Kaliumacetat etwa 25 Proc. Aceton. Siedep. 58°. Das Product dient zur Darstellung von rauchlosem Pulver. *Kb.*

Lyman F. Kebler. Verbesserung des Squibb'schen Verfahrens der Acetonbestimmung [1]). — Verf. ändert die Squibb'sche [2]) Methode derart ab, dafs durch Anwendung von Ueberschufs und Zurücktitriren der Thiosulfatlösung die Tüpfelprobe unnöthig wird. *Bl.*

A. Fagard. Verbindung von Aceton mit Baryumbisulfit [3]). — Dieser Körper, $2C_3H_6O, Ba(SO_3H)_2, H_2O$, wird dargestellt durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine Mischung von Baryumhydroxyd, Wasser und Aceton. Das Baryumhydroxyd löst sich unter Wärmeentwickelung und das Additionsproduct scheidet sich beim Abkühlen aus. Es krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, welche der Borsäure ähneln. Die entsprechende Strontiumverbindung ist wasserfrei und bildet kleine Nadeln. *Hr.*

Peter Uschakoff. Untersuchung über Einwirken von Kalilauge auf das Chloraceton [4]). — Chloraceton, $CH_3.CO.CH_2.CHOH.CCl_3$, wurde beim Kochen von Aceton und Chloral mit Eisessig erhalten. Favorsky hat den Verlauf der Reaction bei der Einwirkung von Kalilauge auf Chloraceton wie folgt ausgedrückt. 1. Die Wirkung des Alkalis richtet sich auf die Gruppe $-CCl_3$ und das secundäre Alkoholradical:

$$CH_3.CO.CH_2.CHOH.CCl_3—HCl \longrightarrow CH_3.CO.CH_2.\underset{\displaystyle O}{CH}.CCl_2 \longrightarrow$$

$$CH_3.CO.CH_2.CHCl.COCl + H_2O \longrightarrow HCl + CH_3.CO.CH_2.CHCl.COOH.$$

Die α-Chlorlävulinsäure geht unter Verlust von Salzsäure in $CH_3CO.CH{=}CH.COOH$, *Acetylacrylsäure*, über [5]). 2. Das Alkali greift die Gruppe $-CCl_3$ und den Hydratrest der Carboxylgruppe an:

$$CH_3.C(OH)_2.CH_2.CHOH.CCl_3—HCl = CH_3.\underset{\displaystyle O}{C(OH).CH_2.CH.OH}.CCl_2;$$

$$CH_3.\underset{\displaystyle O}{C(OH).CH_2.CH.OH}.CCl_2 = CH_3.CCl_2.CHOH.CH_2.COOH.$$

Verfasser sucht durch diese Arbeit Schema 2 zu begründen. Das Chloraceton wurde langsam unter Kühlung mit 10proc. Kalilauge versetzt und stehen gelassen. Nach Entfernung der unveränderten Substanz mit Aether wurde die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die Analysenresultate der

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 316—320. — [2]) JB. f. 1896, S. 2213. — [3]) Pharm. J. **6**, II, 145—148; Ref.: Chem. Soc. J. **70**, Abstr. I, 39. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 113—118; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1018. — [5]) Königs, Ber. **26**, 554; Wislicenus, Ber. **26**, 910.

erhaltenen Säure sprechen für die Zusammensetzung $C_5H_5ClO_2$. Die Säure (und ihr Calciumsalz) krystallisirten aus Wasser in farblosen Blättchen. Schmelzp. 171 bis 172°. Das *Calcium-* und *Baryumsalz* ist in Wasser leicht, das *Silbersalz* schwer löslich. Dieselbe Säure entstand auch, als der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmen vorgenommen wurde. Dieser von dem Schema 1 verschiedene Verlauf der Reaction ist bedingt durch die Anwendung der 10 proc. Kalilauge, da Königs und Wislicenus 4 proc. Sodalösung verwandten. Die nach Schema 2 entstehende γ-Dichlor-β-oxyvaleriansäure geht unter HCl- und H_2O-Abspaltung in die Säure $C_5H_5ClO_2$ über, für die zwei Constitutionsformeln in Betracht kommen:

I. $CH_3.CCl{=}C{-}CH.COOH$,
II. $CH_2{=}CCl.CH{=}CH.COOH$.

Die Untersuchung soll fortgesetzt werden. *Kb.*

Paul C. Freer and Arthur Lachmann. The Action of Sodium upon Methylpropylketone and Acetophenone[1]). — Nach den Untersuchungen von Freer vermögen Aldehyde und Ketone Wasserstoff gegen Natrium zu ersetzen. Die vorliegende Untersuchung bezweckt nun, zu prüfen, ob die Bildung von Natriumsubstitutionsproducten allgemein Carbonylverbindungen zukomme, oder ob nur die niederen Glieder der Acetonreihe solche Natriumverbindungen zu bilden vermögen. Die Verfasser prüften daher die Einwirkung von Natrium auf Methylpropylketon und Acetophenon, und zwar in der Weise, dafs sie eine Mischung des betreffenden Ketons mit Natrium und Benzoylchlorid in Aether zusammenthaten und die ätherische Lösung mit verdünntem Alkali extrahirten. Der alkalische Auszug und die ätherische Lösung wurden getrennt untersucht. I. Einwirkung von Natrium auf Methylpropylketon. In dem alkalischen Auszuge befand sich viel Benzoësäure, geringe Mengen einer Fettsäure und ein in Alkohol unlösliches festes Polyketon vom Schmelzp. 115°. Da letzteres eine Dibenzoylverbindung ist, die noch sauren Charakter hat, kommt ihr wahrscheinlich folgende Constitution zu:

$$C_3H_7CO{>}\overset{H}{C}{<}\begin{matrix}COC_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_3H_7CO{-}C{\leqslant}\begin{matrix}C(OH)\\COC_6H_5\end{matrix}.$$

Im ätherischen Rückstande befanden sich neben unverändertem Methylpropylketon die Benzoylverbindungen des Isoketons:

$$C_3H_7C{\leqslant}\begin{matrix}OCOC_6H_5\\CH_2\end{matrix},$$

---

[1]) Amer. Chem. J. **19**, 878—890.

und des Methylpropylcarbinols:

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CHOCOC_6H_5,$$

und Salzsäure. Das Natriummethylpropylketon ist sehr unbeständig und hat seiner Benzoylverbindung nach folgende Constitution:

$$C_3H_7\!<\!\begin{matrix} ONa \\ CH_2 \end{matrix}.$$

II. Einwirkung von Natrium auf Acetophenon. Hierbei entstand Tribenzoylmethan, Schmelzp. 222°, Benzoësäure und Acetophenonpinakon, farblose Prismen vom Schmelzp. 120,5°, ferner ein Keton, das unter 14 mm Druck bei 180 bis 182° siedete, und viel theerartige Producte. Die Benzoylverbindung eines Isoketons von der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!-\!OCOC_6H_5,$$

war nicht nachzuweisen. Dieser Umstand ist wohl dem mehr negativen Charakter dieses Ketons zuzuschreiben. Die Versuche mit Mesityloxyd und Diäthylketon verliefen ergebnifslos. Eine vollständige Erklärung der Reaction zwischen Natriumketonen und Benzoylchlorid glauben die Verfasser noch nicht geben zu können. *Bru.*

Enrico Quenda. Einwirkung von Ammoniak und Cyanessigester auf Aethylidenacetessigester und Acetaldehyd[1]). — Bei der Einwirkung dieser Verbindungen auf einander entstehen in der Kälte drei Körper; zuerst scheidet sich eine über 310° schmelzende Substanz aus, dann eine Verbindung vom Schmelzp. 210 bis 212°, endlich geringe Mengen einer bei 130 bis 131° schmelzenden Verbindung. Die letztgenannte ist der *Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester* von Hantzsch, welcher auch aus Aethylidenacetessigester und Ammoniak allein entsteht, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde. Der Charakter der Verbindung vom Schmelzp. 210 bis 212° ist noch nicht ermittelt. Die über 310° schmelzende Verbindung ist ein Ammonsalz und verdankt ihre Entstehung dem aus der Aethylidenverbindung abgespaltenen Acetaldehyd. Daher entsteht dieses Ammonsalz auch aus Cyanessigester, Ammoniak und Acetaldehyd. Die dem Salz zu Grunde liegende saure Verbindung ist das *β-β-Dicyan-γ-methylglutakonimid.* Es bildet glänzende Blättchen, welche mit $2^1/_2 H_2O$ krystallisiren, wasserhaltig bei 244°, wasserfrei bei 250 bis 252° schmelzen, mit Eisenchlorid eine violettblaue Färbung geben und

[1]) Atti R. Accad. Torino **32**, Sep. 14, S. 21—22; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 903.

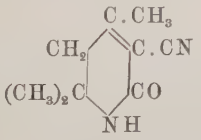
in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Das Ammonsalz krystallisirt mit $2H_2O$, das Baryumsalz mit $4H_2O$. Es wurden ferner noch das Silber-, Kupfer- und Natriumsalz dargestellt und analysirt. *Hr.*

Adalberto Pasquali. Einwirkung von Cyanessigester und Ammoniak auf fette Ketone[1]). — Nach Guareschi entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton und Cyanessigester zuerst Diacetonamin und dann ein Derivat des Tetrahydropyridins, dem die Formel I. zukommt. Mit den höheren Homologen des Acetons verläuft die Reaction in einem anderen Sinne; hier entstehen verschiedene Substanzen, je nachdem das Product der Reaction eingedampft oder mit Salzsäure angesäuert wird. Zwei dieser Producte sind in jedem Falle bemerkenswerth. Eines derselben ist in allen Fällen das gleiche, es krystallisirt in Nadeln und entspricht der Formel $C_8H_8N_4O_2$ (II.); das andere Product, in Blättchen krystallisirend, ist in jedem Falle verschieden, es entspricht für:

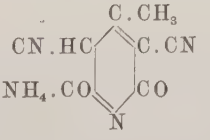
Normal-Methylhexylketon	der	Formel	$C_{11}H_{15}N_3O$,
Normal-Methylbutylketon	„	„	$C_9H_{11}N_3O$,
Normal-Methylpropylketon	„	„	$C_8H_9N_3O$,
Dimethylketon	„	„	$C_6H_5N_3O$.

Alle die letztgenannten, in Blättern krystallisirenden Verbindungen lösen sich in Ammoniak und zersetzen sich in dieser Lösung rasch, alle unter Bildung des gleichen Productes, nämlich der bereits erwähnten Verbindung $C_8H_8N_4O_2$, welche die Ammoniumverbindung des *β-β-Dicyanmethylglutakonimids* (III.) ist. Das letztere wurde von Grande aus Methyläthylketon und Cyanessigester von Quenda aus Acetaldehyd und Cyanessigester in Gegenwart von Ammoniak bereits erhalten:

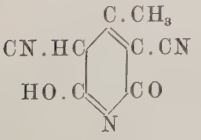
I.



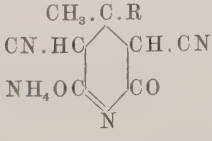
II.



III.



IV.



[1]) Atti R. Accad. Torino **32**, Sep. 18, S. 21—22; Ref.: Chem. Centr. **68 I**, 903.

Vielleicht verläuft die Reaction in der Weise, dafs zuerst das intermediäre Product IV. gebildet wird, welches alsdann unter Abspaltung von KH, d. h. eines Kohlenwasserstoffs, in das Ammonsalz II. übergeht. Die Abspaltung eines Kohlenwasserstoffs konnte in der That in einem Falle nachgewiesen werden. Wird Methylpropylketon und Cyanessigester mit gasförmigem Ammoniak behandelt und das entstehende (intermediäre) Product der Zersetzung unter Quecksilber überlassen, so zeigt das aufgefangene Gas die Reactionen des Propans. — Aus Normal-Methylhexylketon wurden drei Producte erhalten: 1. schwer lösliche Nadeln von hohem Schmelzpunkt, welche dem Ammonsalz II. entsprechen und in die Verbindung III. übergeführt werden können; 2. Blätter der *Verbindung* $C_{11}H_{15}N_3O$, wenig löslich in Wassar, vom Schmelzp. 152°, welche sich in Ammoniak lösen und in dieser Lösung unter Abspaltung von Blausäure und unter Bildung von Verbindung II. zersetzen, und 3. ein *Körper* $C_3H_4N_2O$, wenig löslich in Wasser, welcher sich bei 300° bräunt, ohne zu schmelzen, und mit Cyanacetamid nicht identisch ist. — Aus Methylbutylketon entsteht gleichfalls die Verbindung II. und die Verbindung $C_3H_4N_2O$, aufserdem Blätter der Verbindung $C_9H_{11}N_3O$ vom Schmelzp. 177 bis 178°, welche sich mit Ammoniak in die Verbindung II. zersetzen. — Ebenso entsteht aus Methylpropylketon aufser der Verbindung II. eine *Substanz* $C_8H_9N_3O$ in Blättchen vom Schmelzp. 196 bis 197°, welche gleichfalls mit Ammoniak zerfällt unter Bildung von Blausäure und Verbindung II. — Mit Aceton entstehen Blättchen einer *Verbindung* $C_6H_5N_3O$, welche bei 213 bis 214° schmelzen und sich mit Ammoniak zu einem Product der Formel $C_8H_8N_4O_2$ zersetzen. Die aus dem letzteren durch Salzsäure in geringer Menge abgespaltene Verbindung scheint aber nicht der Formel III. zu entsprechen, da sie schon bei 180 bis 182° schmilzt.

Hr.

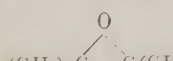
Ernesto Grande. Einwirkung des Cyanessigesters auf Methyläthylketon in Gegenwart von Ammoniak[1]). — Wird Methyläthylketon mit Cyanessigester und *wässerigem* Ammoniak behandelt und das Reactionsproduct eingedampft, so erhält man aus dem Rückstand Blättchen vom Schmelzp. 192 und 193° und aus der Mutterlauge eine Verbindung vom Schmelzp. über 260°, welche das Ammonsalz der ersteren darstellt. Beide Substanzen sind noch nicht eingehend untersucht. Werden dagegen Methyl-

[1]) Atti R. Accad. Torino **32**, Sep. 12, S. 21—22; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 903.

äthylketon und Cyanessigester unter Eiskühlung mit *gasförmigem* Ammoniak behandelt, so scheiden sich schliefslich Nadeln aus, welche keinen constanten Schmelzpunkt zeigen, aus Alkohol umkrystallisirt werden können, sich aber mit Wasser zersetzen unter Abscheidung von Blausäure, Aethan und unter Bildung von Ammonsalz des *β-β-Dicyan-γ-methylglutakonimids*. Diese Verbindung ist identisch mit der von Quenda aus Cyanessigester, Ammoniak und Acetaldehyd erhaltenen; sie ist auch von Pasquali mit anderen Ketonen aus Cyanessigester in Gegenwart von Ammoniak erhalten worden. Das Dicyanmethylglutakonimid und eine Reihe seiner Salze, so das Ammonium- und Silbersalz, das Magnesiumsalz mit $4^1/_2 H_2O$ und das Kupfersalz mit $9 H_2O$ krystallisirend, sind analysirt worden. *Hr.*

Carl Glücksmann. Zur Bildung des Pinakolins aus Calciumisobutyrat[1]). — Verfasser hat die Versuche von Barbaglia und Gucci, Pinakolin aus Calciumisobutyrat darzustellen, wiederholt und findet im Ganzen und Grofsen die Angaben der genannten Forscher bestätigt, nur konnte er die Bildung von Pinakolin nicht wahrnehmen. Er erhielt eine bei 93 bis 94° siedende Fraction, in der er Methylisopropylketon vermuthet, daneben ein zwischen 114 und 116° constant siedendes Oel, dessen Ausbeute circa den fünften Theil des Rohdestillates ausmachte. In diesem bei 114 bis 116° siedenden Oele liegt kein Pinakolin, sondern ein Isomeres des Pinakolins vor von der unitären Formel $C_6H_{12}O$. Aus den Oxydationsproducten, welche die Behandlung des Oeles mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung ergab, nämlich Oxalsäure und Isobuttersäure, schliefst Verfasser, dafs ein Keton vorliege, und zwar sieht er dies als *Aethylisopropylketon* an. Zum Schlufs zeigt Verfasser noch, dafs das Calciumisobutyrat bei der trockenen Destillation Pinakolin überhaupt nicht liefert. *Tr.*

M. Délacre. Sur l'hydratation de la pinacoline[2]). — Um zu entscheiden, ob dem Pinakolin, das durch Wasserabspaltung aus dem Pinakon $(CH_3)_2COH.COH(CH_3)_2$ entsteht, Formel I. oder Formel II. zukommt:

I. 

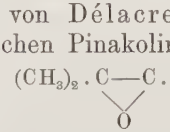
II. $(CH_3)_3.CO.CH_3$,

hat Verfasser das Pinakonbromid von Baeyer und das Pinakolinbromid einer genauen Untersuchung unterzogen und gefunden,

[1]) Monatsh. Chem. **16**, 897—905. — [2]) Compt. rend. **122**, 1002—1005.

dafs die erhaltenen Bromide identisch sind. Alkoholisches Kali ergiebt einen Kohlenwasserstoff, der zwischen 70 bis 75° siedet und nach der Bestimmung mit Brom und Hyposulfit und Jodkalium das Vorhandensein einer Aethylenbindung ergab. Aus beiden Bromiden liefs sich durch Zink und Essigsäure Tetramethyläthylen gewinnen. Pinakolinbromid mit alkoholischem Kali im Rohr erhitzt ergab eine Spur eines Kohlenwasserstoffs mit Acetylenbindung. Die Versuche sollen fortgesetzt werden. *Mr.*

C. Pomeranz. Zur Kenntnifs des Pinakolins[1]). — Durch Oxydation des Pinakolins mit alkalischer Permanganatlösung entsteht nach den Angaben von Glücksmann eine Ketonsäure, die durch Reduction mit Natriumamalgam in eine Oxysäure, $C_6H_{12}O_3$, Trimethylmilchsäure[2]), übergeht. Nach den Eigenschaften dieser Säure und nach der von Délacre[3]) befürworteten Friedel-Silva'schen symmetrischen Pinakolinformel:



müfste dieser Oxysäure die Constitution der Methylisopropyloxyessigsäure, $(CH_3)_2CH.C.OH.CH_3.COOH$, zukommen. Verfasser hat nun diese Methylisopropyloxyessigsäure synthetisch dargestellt, um dieselbe mit der Glücksmann'schen Säure zu vergleichen. Zur Darstellung wurde Methylisopropylketon in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge KCN und rauchender HCl behandelt. Nach beendigter Reaction wurde der Aether verdunstet und das rückständige Cyanhydrin durch Stehenlassen mit rauchender HCl bei gewöhnlicher Temperatur verseift. Nach etwa sechs Tagen wurde die Reactionsmasse mit Wasser verdünnt, auf dem Wasserbade alsdann zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die Säure als dickes Oel zurück, das nach einigen Tagen im Vacuum krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle schmilzt die in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Säure bei 63°. Die Methylisopropyloxyessigsäure ist demnach mit der Trimethylmilchsäure von Glücksmann nicht identisch. Der Pinakolinformel von Délacre wird damit eine wesentliche Stütze entzogen. Zum Schlufs stellt Verfasser noch einmal durch Analyse die völlige Identität der aus dem Pinakolin durch Oxydation entstehenden Säure $C_5H_{10}O_2$ mit der synthetischen Trimethylessigsäure fest.

[1]) Monatsh. Chem. **18**, 575. — [2]) JB. f. 1889, S. 152; f. 1891, S. 1724. — [3]) Compt. rend. **122**, 1202; **123**, 245.

Beide Säuren schmelzen bei 34 bis 35°, sieden bei 163°, zeigen bei gleicher Concentration dieselbe molekulare Leitfähigkeit und liefern Kalksalze, die mit 4 Mol. Wasser krystallisiren. *Kb.*

E. Carlinfanti. Ueber einige Derivate des Pinakolins[1]). — Verfasser studirte die Einwirkung der HCN auf Pinakolin. Zu einer Mischung von Pinakolin und Kaliumcyanid in molekularen Verhältnissen wurde bei 0° die berechnete Menge concentrirter HCl gegeben. Man schüttelt zunächst 24 Stunden und dann läfst man 64 Stunden stehen. Hierauf nimmt man die Mischung mit Wasser auf, trennt die wässerige Lösung von der öligen Substanz, versetzt letztere mit verdünnter Pottaschelösung, trocknet mit Calciumchlorid und fractionirt. Die über 121° siedenden Theile enthalten das gesuchte *Cyanhydrin*, das nach dem Umgiefsen in eine Schale alsbald krystallinisch erstarrt. Dasselbe wird zwischen Papier abgepreſst und im geschlossenen Gefäfs aufbewahrt. Die über 121° siedenden Antheile bestehen zum gröfsten Theile aus unverändertem Pinakolin und enthalten aufserdem in geringer Menge ein Product, das unter 100° siedet und sich mit HBr zu einer die Augen reizenden Bromverbindung vereinigt. Eine Untersuchung dieser Substanz war wegen der geringen Quantität nicht ausführbar. Das Cyanhydrin kann durch Krystallisation nicht gereinigt werden, weil es sich theilweise in Lösungsmitteln zersetzt. Durch Abpressen zwischen Papier erhält man jedoch ein völlig reines Product von der Zusammensetzung $C_7H_{13}O.N$. Es bildet eine weifse, krystallinische, glänzende, nach HCN riechende und bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Substanz. Schmelzp. 82 bis 87°. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, in heifsem Wasser erleidet es Zersetzung und verflüchtigt sich mit den Dämpfen. Alkohol und Aether nehmen das Cyanhydrin sehr leicht auf. Durch Verseifung dieses Cyanhydrins und Reduction der entstehenden Oxysäure mit HJ suchte Verfasser zu der Säure $(CH_3)_3.C.CH.CH_3.COOH$, der 1-Methyl-2-dimethylbutansäure, zu gelangen. Unter Anwendung der gebräuchlichen Agentien verlief die Verseifung jedoch nicht in der erwarteten Weise, sondern es wurde stets HCN und Pinakolin zurückgebildet, das in Form seines Semicarbazons charakterisirt wurde. Es ist versucht worden verdünnte Kaliumcarbonatlösung, gasförmige Salzsäure, concentrirte H_2SO_4 und Wasserstoffsuperoxyd, aber stets mit demselben Erfolge. Die drei mit demselben C-Atom verbundenen Methylgruppen scheinen demnach die Reactionsfähigkeit der CN-Gruppe

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, II, 387.

zu beeinflussen. Zur Darstellung des *Semicarbazons*, $C_7H_{15}O.N_3$, wurden Pinakolin, Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in molekularen Mengen in verdünntem Alkohol gelöst und hierauf vier bis fünf Stunden am Kühler erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Semicarbazon in weifsen Nadeln aus. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser dagegen leichter, in Aether sehr leicht löslich. Schmelzp. 157°. Das Phenylhydrazon und das p-Bromphenylhydrazon des Pinakolins konnten nicht erhalten werden, weil die Producte, welche bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin auf Pinakolin in einer Lösung von wasserfreiem Aether entstanden und nach dem Abdestilliren des Aethers als syrupöse Masse zurückblieben, an der Luft sofort verharzten. *Kb.*

Jakowleff und Bjelzoff. Synthese des Dimethyl- und des Diäthyl-Tetramethylenketons aus den δ-Dimethyl- und Diäthylglutarsäuren durch trockene Destillation der Barytsalze[1]). — Die Synthese der beiden Ketone erfolgt in der im Titel angegebenen Weise. Das Dimethyltetramethylenketon siedet bei 115 bis 120°, das Diäthyltetramethylenketon bei 160 bis 163°. Beide verbinden sich mit Semicarbazid zu krystallisirten Körpern. Als Nebenproducte der Reaction erhält man Diäthyl- und Dipropylketon, die wahrscheinlich durch Zersetzung der entsprechenden Tetramethylenketone entstehen. *Br.*

F. Stanley Kipping. Dimethylketohexamethylen[2]). — Das *Dimethylketohexamethylen* wurde nach den Angaben von Kipping und Edwards[3]) dargestellt und auf dem gewöhnlichen Wege in das Oxim übergeführt. Dieses *Oxim des Dimethylketohexamethylens* schmilzt bei 118,5 bis 119° und krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther in glänzenden, durchsichtigen Prismen, welche nach Messungen von Pope dem monosymmetrischen System angehören. Beobachtete Formen sind: {100}, {001}, {110} und {111}. Die Symmetrieebene ist die optische Axenebene und eine optische Axe fällt normal in die Fläche {100}. Das durch Erhitzen von Dimethylketohexamethylen mit Semicarbazonhydrochlorid und Natriumacetat in einer Lösung von verdünntem Alkohol gewonnene *Semicarbazon* des *Dimethylketohexamethylens*, $C_9H_{17}N_3O$, krystallisirt aus Methylalkohol in kleinen, durchsichtigen, gut ausgebildeten Prismen, schmilzt bei 196° und ist in Benzol und Essigäther wenig, in Chloroform leichter löslich. *Wt.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 280—281; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 342. — [2]) Chem. News **75**, 44—45. — [3]) JB. f. 1896, S. 750.

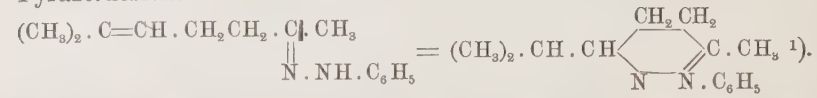
Georges Leser. Ueber die synthetische Darstellung eines Methylheptenons [1]). — Verfasser theilt mit, dafs durch Condensation von Isovaleraldehyd mit Aceton sehr leicht das Methylheptenon zu erhalten ist. Während 12 Stunden werden in einer Schüttelflasche Isovaleraldehyd, Aceton, 10 proc. Soda, je 1 kg, und Wasser, 3 kg, geschüttelt. Nach dieser Zeit decantirt man die obenschwimmende Flüssigkeit und unterwirft sie sogleich ohne jedes Trocknen der fractionirten Destillation. Bei der dritten Destillation betrug die bei 175 bis 178° übergehende Fraction 740 g, welche bei einer erneuten Destillation 700 g bei 176 bis 178° siedendes Methylheptenon lieferte. Das Keton ist eine Flüssigkeit von sehr ausgeprägtem Geruch, erinnernd an den des Amylacetats, Siedepunkt corrigirt 180°. Tiemann und Krüger haben gefunden, dafs das erste Product der Reaction Divaleral war, Siedep. 190°. Bei einem Vergleich der Gewichte der verschiedenen Fractionen läfst sich erkennen, dafs diese Annahme nicht richtig ist, weil der ganze Rückstand bei 180° nicht mehr als 105 g von einem in Arbeit genommenen Kilogramm Aldehyd betrug. Verfasser giebt die beiden folgenden Constitutionsformeln an:

$$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH = CH . CO . CH_3,$$
$$(CH_3)_2 . CH . CH = CH . CH_2 . CO . CH_3.$$ *Kb.*

Albert Verley. Einwirkung der Alkalien auf Citral. Darstellung des Methylheptenons [2]). — Kochende Alkalien zersetzen Citral in Aldehyd und Methylheptenon, $C_{10}H_{16}O + H_2O = C_8H_{14}O + CH_3CHO$. 500 g Citral, 500 g Kaliumcarbonat und 5 Liter Wasser lieferten bei 12 stündigem Kochen am Rückflufskühler 410 g Rohproduct, das einer fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen wurde. Bei 84° und 26 mm Druck destillirte reines Methylheptenon über, bei 119° und demselben Druck unverändertes Citral. *Methylheptenon* siedet bei 168°. Spec. Gew. 0,910 bei 14°. Brechungsexponent $n_D = 1{,}437$ bei 31°. Das *Oxim*, spec. Gew. 0,919 bei 14°, Brechungsexponent $n_D = 1{,}475$ bei 29°, siedet bei 120° unter 25 mm Druck und dessen *Acetylderivat* bei 140° unter 30 mm Druck. Wenn man je 1 Mol. Phenylhydrazin und Methylheptenon mischt, so bildet sich unter Abscheidung von Wasser das *Hydrazon*, aus dem sich leicht durch Einwirkung von Säuren das Methylheptenon regeneriren läfst. Bei der Destillation dieses Hydrazons im Vacuum beobachtet man bei 130° eine plötzliche Temperaturerhöhung und nach dieser Reaction destillirt bei

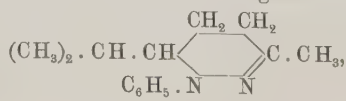
[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 108—110. — [2]) Daselbst S. 175—193.

192 bis 193° unter 23 mm Druck ein gelbliches Oel über. Das Product ist im Vacuum destillirbar ohne Zersetzung, oxydirt sich an der Luft zu einer gelben, harzigen Masse und hat das spec. Gew. 0,985 bei 0°. Hieraus läfst sich kein Methylheptenon regeneriren. Die Substanz löst sich in Säuren auf und scheint ein Pyrazolderivat zu sein:



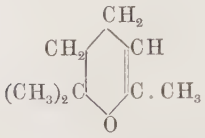
Eine Stütze für diese Ansicht erblickt Verfasser darin, dafs aus dem secundären Alkohol $(CH_3)_2.CH.CHOH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, der später noch erwähnt werden wird, und Phenylhydrazin der gleiche Körper entsteht. Das Methylheptenon bildet mit den Halogenwasserstoffsäuren Additionsproducte: mit Salzsäure das *Methyl-2-chlor-2-heptanon-6*, $(CH_3)_2.CCl.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, ein Oel von mildem, fruchtartigem Geruch, das von Wasser und Alkalien sehr leicht wieder in Methylheptenon zerlegt wird, Siedep. 112 bis 113° unter 30 mm Druck, bei der Destillation zersetzt es sich sehr leicht; mit Bromwasserstoff das *Brom-2-methyl-2-heptanon-6*, ein angenehm nach Himbeeren riechendes Oel; mit Jodwasserstoff das entsprechende *Jodderivat*, das aber sehr unbeständig ist und schon beim Schütteln mit einer wässerigen Sodalösung in der Kälte das Keton regenerirt. Schwefelsäure wirkt auf Methylheptenon ein, je nach der Concentration derselben entstehen verschiedene Producte. 1. 400 g des Ketons und 600 g concentrirte Schwefelsäure von 75 Proc. wurden während einer Viertelstunde heftig geschüttelt, dann wurde die Mischung in Wasser gegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterläfst nach dem Waschen mit Bicarbonat und dem Abdestilliren des Aethers einen Rückstand, aus dem durch fractionirte Destillation das *Dihydrometaxylol* gewonnen wurde, das Wallach mit Hülfe von Zinkchlorid aus demselben Keton dargestellt hat. Dieses Xylolderivat giebt bei der Nitrirung ein Dinitroproduct, gelbe Krystalle, Schmelzp. 92°, und bei der Behandlung mit Chromoxychlorid den m-Toluylaldehyd. Zur Darstellung des letzteren wurden 100 g des Dihydrometaxylols in

[1]) Dem Pyrazolderivat wird wohl die folgende Formel:



zukommen. D. Ref.

1 Liter Schwefelkohlenstoff gelöst, abgekühlt und nun zur Mischung eine Lösung von 284 g Chromoxychlorid in 1 Liter Schwefelkohlenstoff tropfenweise hinzugegeben. Nach dem Waschen der Flüssigkeit mit 4 bis 5 Liter Wasser wurde der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumbisulfit geschüttelt und die erhaltene Verbindung mit Schwefelsäure zerlegt. Neben dem Aldehyd entstand noch eine chlorhaltige Verbindung von der Formel $C_9H_{11}Cl$, die in der ätherischen Lösung enthalten bleibt, bei 105 bis 110° unter 30 mm siedet und wenig beständig ist. 2. Eine 50 proc. Schwefelsäure wirkt nicht wasserentziehend, sondern bildet ein sulfonirtes Keton. Man schüttelt 500 g des Methylheptenons mit 5 kg 50 proc. Schwefelsäure eine Viertelstunde lang. Das Keton löst sich klar auf; wenn man hierauf mit Soda neutralisirt, so sondert sich eine ölige Flüssigkeit ab, die man mit Aether aufnimmt. Die ätherische Lösung wurde vom Aether befreit und der Rückstand im Vacuum destillirt. Der entstandene Körper konnte jedoch nicht isolirt werden, weil er sich bei der Destillation im Vacuum zersetzt. Verfasser hat deshalb die Zersetzungsproducte untersucht. Bei wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Druck wurden drei Fractionen erhalten: a) Wasser, b) eine bei 127 bis 129° siedende und c) eine über 200° siedende Flüssigkeit. Die bei 127 bis 129° siedende Verbindung besitzt ätherischen Geruch und ist ein Cycloisomeres des Methylheptenons, das *Trimethyldehydrohexon*, $C_9H_{14}O$. Die über 200° siedende Fraction destillirt im Vacuum bei 127° unter 27 mm und enthält einen tertiären und einen secundären Alkohol, der erstere ist *Methyl-2-heptanon-6-ol-2*, $(CH_3)_2C.OH.CH_2.CH_2CH_2.CO.CH_3$; der letztere ist Methyl-2-heptanon-6-ol-3, $(CH_3)_2.CH.CHOH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. 3. Bei der Einwirkung von 40 proc. Schwefelsäure bildet sich der tertiäre Alkohol als Hauptproduct, das Hexonderivat dagegen nur in geringer Quantität. Das *Methyl-2-heptanon-6-ol-2* ist krystallisirbar, Schmelzp. 68°. Siedep. 124° bei 23 mm unter Zersetzung. Geruch: aromatisch campherartig. Unter dem Einfluſs von HCl, HBr, HJ bilden sich *Chlor-*, *Brom-* und *Jod-2-methylheptanon-6*. Das *Hydrazon* destillirt im Vacuum unter 28 mm bei 226°. Das *Oxim* bildet eine zähe, syrupartige Flüssigkeit, siedet bei 172° unter 32 mm und ist in Wasser, Alkohol, Aether in jedem Verhältniſs löslich. Aus diesem tertiären Alkohol entsteht sehr leicht beim Erwärmen das dem Methylheptenon isomere *Trimethyldehydrohexon*:



Es hat ätherischen, an Holzgeist erinnernden Geruch, siedet bei 129°. Spec. Gew. 0,883 bei 14°. Der Brechungsexponent $n_D = 1{,}470$ bei 23°. Beim Kochen mit Wasser geht die Verbindung in Methyl-2-heptanon-6-ol-8 über. HCl, HBr, HJ verwandeln sie quantitativ in das oben erwähnte Chlor-, Brom-, Jodmethylheptanon. Dieses Cykloisomere des Methylheptenons eignet sich zur Darstellung der erwähnten Halogenverbindungen besser als das Keton selbst. Mit Brom entsteht die Verbindung $(CH_3)_2 . CBr . CH_2 . CH_2 . CBr . CO . CH_3$ [1]). Bei der Einwirkung von Hydroxylamin bildet sich das schon oben erwähnte Oxim des Methylheptanonols. Das Trimethyldehydrohexon läfst sich quantitativ in sein Isomeres, das Methylheptenon, zurückverwandeln, wenn man ersteres mit HJ behandelt und das entstandene Jodderivat mit Alkali zerlegt. Durch Permanganat wird das Hexon zu Lävulinsäure oxydirt, welche durch das Hydrazon charakterisirt wurde. Neben dem besprochenen tertiären Alkohol bildet sich bei der Einwirkung von 50 proc. Schwefelsäure auf Methylheptenon, wie oben erwähnt, noch ein secundärer Alkohol, der beim Erwärmen keine Veränderung erleidet und in Folge dessen leicht von ersterem zu trennen ist. Dieser *Methyl-2-heptenon-6-ol-3* siedet bei 127° unter 27 mm; spec. Gew. 0,950, Brechungsexponent $n_D = 1{,}456$ bei 23°. Das *Acetylderivat* hat unangenehmen Geruch. Mit Phenylhydrazin entsteht das oben erwähnte Pyrazolderivat. Zinkchlorid entzieht dem Alkohol Wasser beim Erwärmen unter vermindertem Druck und es bildet sich neben Methylheptenon der Kohlenwasserstoff C_8H_{12}, das *Dihydroxylol*. Zum Schlufs giebt der Verfasser noch eine Synthese [2]) des Methylheptenons an. Verwendet wurde hierzu der von Lipp [3]) dargestellte *Acetylpropylalkohol*, $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . OH$. Dieser Alkohol wurde mit Hülfe von rauchender Jodwasserstoffsäure in das *Jodid*, $CH_3CO . CH_2 . CH_2 . CH_2J$, übergeführt und letzteres alsdann in Gegenwart eines Ueberschusses von Aceton mehrere Monate lang mit Zink behandelt. Nach der Entfernung des Acetons und des unveränderten Jodids mit Wasserdampf wurde der Rückstand mit

[1]) Mufs wohl heifsen: $(CH_3)_2 . CBr . CH_2 . CH_2 . CHBr . CO . CH_3$. D. Ref. — [2]) Vgl. Barbier et Bouveault, Compt. rend. **121**, 1422. — [3]) JB. f. 1889, S. 1336.

Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung enthält den oben erwähnten tertiären Alkohol, $(CH_3)_2 . COH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$, der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wurde der trockenen Destillation unterworfen. Hierdurch wurde das oben erwähnte Trimethyldehydrohexon gewonnen, das dann zunächst mit HJ in das Jodid übergeführt wurde. Dieses liefert bei der Behandlung mit Natronlauge das Methylheptenon. Verfasser drückt den Vorgang durch folgende Gleichung aus:

$$CH_3COCH_3 + CH_3CO . CH_2 . CH_2CH_2J + Zn$$
$$= (CH_3)_2 . C(O—Zn—J) . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$$

Die metallorganische Verbindung wird durch Wasser im Sinne der zweiten Gleichung zerlegt:

$$2 . (CH_3)_2 . C(O ZnJ) . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3 . + 2 H_2O$$
$$= 2 (CH_3)_2 . COH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3 + ZnJ_2 + Zn(OH)_2 .$$

Kb.

Oskar Piloty. Ueber eine neue Totalsynthese des Glycerins und des Dioxyacetons [1]). — Eine wässerige Lösung von *Dioxyacetonoxim* wird durch Brom nach der Gleichung $2 (CH_2OH)_2C = N . OH + 2 Br_2 + H_2O = N_2O + 4 HBr + 2 (CH_2OH)_2CO$ in *Dioxyaceton* [2]) übergeführt. Die Temperatur darf während der Reaction nicht über 40° steigen. Die Bromwasserstoffsäure wird durch Bleicarbonat entfernt, das Filtrat mit wenig Silberoxyd geschüttelt, nochmals filtrirt und das Silber aus dem zweiten Filtrate sofort mittelst Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird im Vacuum bei 30° eingedampft, der zurückbleibende Syrup in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Der durch Verdunsten der ätherisch-alkoholischen Lösung im Vacuum bei Zimmertemperatur erhaltene farblose Syrup erstarrt bald zu einer weifsen, harten Krystallmasse von reinem *Dioxyaceton*, $CH_2OH - CO - CH_2OH$, einer süfs schmeckenden Substanz, die sich in kaltem Wasser sehr leicht, in warmem Alkohol leicht löst, aus viel siedendem Aceton bei langsamem Erkalten in prismatischen, flachen Tafeln mit häufig sehr steilen Pyramidenflächen krystallisirt und unscharf zwischen 68 und 75° schmilzt. Der unscharfe Schmelzpunkt ist auf Polymerisationserscheinungen zurückzuführen. Das mit Phenylhydrazin und Essigsäure aus dem

---

[1]) Ber. **30**, 3161—3169. — [2]) JB. f. 1889, S. 1406, 1566. Die Glycerose von Fischer und Tafel, JB. f. 1888, S. 1405, enthält etwa 58 Proc. *Dioxyaceton.*

Dioxyaceton erhaltene *Osazon* (Schmelzp. 132°) ist mit dem von Fischer und Tafel[1]) aus Glycerose und dem von Piloty und Ruff aus Dioxyacetonoxim erhaltenen Osazon identisch. Fehling'sche Lösung wird von dem Dioxyaceton schon in der Kälte stark reducirt. Das Reductionsvermögen des Dioxyacetons ist annähernd dasselbe, wie das des Traubenzuckers. Wird eine wässerige Lösung des Dioxyacetons mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Natriumbisulfit vermischt und absoluter Alkohol allmählich zugesetzt, so fällt ein farbloser, bald krystallinisch erstarrender Syrup, die *Bisulfitverbindung des Dioxyacetons*, $C_3H_7O_6SNa$, aus. Dieses Salz krystallisirt aus einer kochenden Mischung von Wasser (1 Thl.) und absolutem Alkohol (3 Thln.) in feinen, sternförmig gruppirten Nädelchen. Behufs Reduction des Dioxyacetons zu *Glycerin* wird Dioxyaceton (5 g) mit krystallisirtem Aluminiumsulfat (21 g) in Wasser (150 ccm) gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und allmählich $2^1/_2$ proc. Natriumamalgam (170 g) eingetragen. Das Filtrat wird zur Krystallisation eingedampft, das Natriumsulfat mit absolutem Alkohol abgeschieden und die alkoholische Lösung eingedampft. Es hinterbleibt *Glycerin*, das durch Umwandlung in *Tribenzoylglycerin* (Schmelzp. 76°)[2]) identificirt wurde. Aus den der Abhandlung beigefügten theoretischen Bemerkungen sei hervorgehoben, dafs möglicher Weise der Bildung der natürlichen Zuckerarten diejenige des Glycerinaldehyds und des Dioxyacetons vorausgeht. *Se.*

J. W. Brühl. Spectrochemische Untersuchung des α- und β-mesityloxydoxalsauren Methyls und Aethyls von Claisen[3]). — Verfasser theilt in einem vorläufigen Berichte seine Resultate mit, zu welchen er bei der spectrometrischen Untersuchung des α- und β-mesityloxydoxalsauren Methyls und Aethyls gelangt ist. Als das zur Zeit wahrscheinlichste Resultat der spectrometrischen Untersuchung darf bezeichnet werden, dafs die genannten Verbindungen Enolformen sind, deren Ketoformen die isomeren Ester der β-Reihe bilden; dagegen bleibt es unentschieden, ob sie Ketenole oder Dienole darstellen, weil die Differenz zwischen einem Enol und Keton bezüglich der Molekularrefraction und -dispersion viel kleiner ist, als bei den Estern der α- und β-Reihe. *Stl.*

C. Harries und Friedr. Hübner. Ueber Reduction α-β-ungesättigter Ketone[4]). — Die Verfasser geben zunächst in der Einleitung einen Ueberblick über die seither bei der Reduction der

---

[1]) JB. f. 1887, S. 2246. — [2]) JB. f. 1886, S. 1427; f. 1889, S. 1356. — [3]) Ann. Chem. **291**, 137. — [4]) Daselbst **296**, 295.

α-β-ungesättigten Ketone gemachten Beobachtungen und stellen am Schlufs die erhaltenen Resultate in einer Tabelle zusammen. Daraus ist zu ersehen, dafs bei der Reduction der α-β-ungesättigten Ketone der Fettreihe Cyklopentenderivate entstehen. In der aromatischen Reihe werden diejenigen Ketone, die, der CO-Gruppe benachbart, einen aliphatischen Rest enthalten, durch Addition von 2 At. H zu hydrirten Ketonen und daneben durch Vereinigung zweier Moleküle zu 1-6-Diketonderivaten. Wenn der CO-Gruppe dagegen ein aromatischer Rest benachbart ist, so bilden sich bei der Reduction mit Natriumamalgam durch Aufnahme von 4 At. H die hydrirten Alkohole und durch Condensation von 2 Mol. die inneren Pinakone der 1-6-Diketone. I. *Reduction des Mesityloxyds. Desoxymesityloxyd* (Δ'-Cyclopenten-2-methyl-4-dimethyl-5-dimethyl-1-äthanon):

$$(CH_3)_2 . C . CH_2 . C . CH_3$$
$$(CH_3)_2 . C . C{=}CO . CH_3$$

Die Reduction wurde sowohl mit Natriumamalgam als auch mit Aluminiumamalgam ausgeführt. In beiden Fällen wurde das gleiche Product, ein bei 200 bis 240° siedendes Oel, erhalten. *Desoxymesityloxyd*, *Acetylpentamethylcyclopenten*, ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, nach Campher riechendes Oel, Siedep. 210 bis 230°. Gegen oxydirende Agentien ist es sehr widerstandsfähig. *Verhalten des Desoxymesityloxyds gegen Hydroxylamin.* Das Reductionsproduct mit Natriumamalgam giebt zwei (α und β) anscheinend stereoisomere Oxime, dasjenige mit Aluminiumamalgam dagegen nur ein (α) Oxim. *α-Pentamethylcyclopentenäthanonoxim*, $C_{12}H_{20}NOH . H_2O$, entsteht, wenn das mit Aluminiumamalgam dargestellte Desoxymesityloxyd mit Hydroxylaminchlorhydrat und KHO 24 Stunden im geschlossenen Rohre bei Wasserbadtemperatur erhitzt wird. Man entzieht es der Reactionsmasse nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit HCl durch Aether. Das Oxim bleibt nach dem Verdunsten des Aethers als Syrup zurück, der aber nach einiger Zeit erstarrt und dann aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Nach kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bleibt es unverändert, nach längerem Kochen dagegen zersetzt es sich. Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt. Schmelzp. 156 bis 157°. Das *Chlorhydrat* des α-Oxims wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Oxims dargestellt und durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt. Schmelzp. 124 bis 125°. Durch Wasser wird dasselbe wieder in seine Componenten zerlegt.

β-Pentamethylcyclopentenäthanonoxim, $C_{12}H_{20}NOH.H_2O$. Die Trennung der beiden (α und β) Oxime, die bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das durch Natriumamalgam erhaltene Desoxymesityloxyd entstehen, kann durch langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung des Rohproductes bewirkt werden. Die Krystalle der β-Verbindung sind etwas leichter löslich und zeigen tafelförmige Beschaffenheit, während die der α-Verbindung säulenförmige Gestalt haben. Schmelzp. 156 bis 157°. Das *Chlorhydrat* schmilzt bei 105 bis 106° und krystallisirt aus Alkoholäther in Tafeln. Abbau des *α-Pentamethylcyclopentenäthanonoxims*. *Acetylaminopentamethylcyclopenten*:

$$(CH_3)_2 . C . CH_2 . C . CH_3$$
$$(CH_3)_2 . C . C . NH . CO . CH_3$$

Unterwirft man das Oxim der Einwirkung von Mineralsäuren, indem man es mit 15 proc. H_2SO_4 oder concentrirter HCl kocht, so findet Umlagerung des Oxims in das genannte *Aminoderivat* statt, und ferner bildet sich *Pentamethyl-Δ'-cyclopentenol*. Zur Trennung der beiden Substanzen wird mit Wasserdampf destillirt, wobei letzteres sich verflüchtigt. Aus dem Rückstande wird nach dem Neutralisiren die Base mit Aether extrahirt und hierauf im Vacuum fractionirt. Die Base ist ein farbloses Oel, löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Säuren und siedet bei 89 bis 91° unter 12 mm Druck. Das *Jodhydrat* der Base ist sehr leicht löslich, Schmelzp. 170°. Das *Pikrat* schmilzt bei 179 bis 180°. Das *Aurochlorat* ist schwer löslich und scheidet sich aus verdünnter Lösung in feinen gelben Blättchen aus. Das *Platinat* krystallisirt in dicken Prismen. *Pentamethyl-Δ'-cyclopentenol*:

$$(CH_3)_2 . C . CH_2$$
$$\cdot \quad >C . CH_3 .$$
$$(CH_3)_2 . C . C—OH$$

Wenn man das α-Oxim mit 25 proc. H_2SO_4 kocht oder wenn man das vorerwähnte Amin mit concentrirter HCl im geschlossenen Rohre erhitzt, so entsteht fast ausschliefslich das Cyclopentenol. Zur Darstellung destillirt man das Reactionsproduct zunächst mit Wasserdampf, extrahirt die Destillate mit Aether und fractionirt den nach dem Verdunsten des letzteren bleibenden Rückstand. Das Product wird dann zunächst mit Salzsäure durchgeschüttelt und hierauf im Vacuum über BaO destillirt. Die Verbindung ist ein farbloses, lichtbrechendes, campherähnlich riechendes Oel, das mit Hydroxylamin nicht reagirt. Siedepunkt bei 34 mm Druck 93 bis 95°, bei 8 mm Druck 60 bis 62°. Als Nebenproducte bei

der Darstellung des Pentenols sind NH_4Cl und CH_3COOH nachgewiesen worden. Durch Oxydation mit Chamäleon in Eisessiglösung geht das Pentamethylcyclopentenol in Tetramethylbernsteinsäure über, während durch Oxydation in etwas verdünnterer Lösung eine andere Säure entsteht, die bei 119 bis 120° schmilzt und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. *Reduction des α-Pentamethylcyclopentenäthanonoxims. Chlorhydrat des Aminoäthylpentamethylcyclopentans*:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2 . C . CH_2 \\ \qquad\quad | \quad >CH . CH_3 \\ (CH_3)_2 . C . CH . CH . CH_3 \\ \qquad\quad \cdot \\ \qquad\quad NH_2 . HCl\end{array}$$

Diese Base entsteht bei der Reduction des α-Oxims mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung. Die aus der Reactionsmasse mit Wasserdampf destillirende Substanz wird mit Salzsäure eingedampft. Das entstandene *Chlorhydrat* wird zur Reinigung in Alkohol gelöst und durch Aether wieder gefällt. Schmelzp. 214 bis 215°. Das *Bromhydrat* schmilzt bei 187 bis 188°. Das *Chloroplatinat* krystallisirt aus heifsem Wasser in schönen gelben Nadeln. II. *Reduction des Phorons. Desoxyphoron*:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2 . C . CH_2 . C . CH{=}C . (CH_3)_2 \\ \qquad\quad \cdot \\ (CH_3)_2 . C . C . CO . CH{=}C . (CH_3)_2\end{array}$$

entsteht bei der Reduction des Phorons mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung[1]). Aus dem Reductionsproduct konnte neben Desoxyphoron noch ein hellgrünes Oel isolirt werden, das unter einem Druck von 8 bis 10 mm bei 137 bis 139° siedet, Brom addirt und ein Oxim bildet. Hydroxylamin führt Desoxyphoron in eine Verbindung über von der Zusammensetzung $C_{18}H_{31}NO_2$, die aber wahrscheinlich nicht das Oxim, sondern nur eine *Hydroxylaminverbindung* darstellt. Schmelzp. 133 bis 134°. Dieselbe löst sich in Alkohol, Benzol, Aceton und Säuren leicht, in NaHO dagegen nicht. Die Lösung in concentrirter H_2SO_4 ist gelb und wird beim Erhitzen dunkelroth. Fehling'sche Lösung wird schon bei mäfsigem Erwärmen reducirt. Wenn man das Desoxyphoron in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und 25 proc. H_2SO_4 reducirt, so entsteht das *Desoxyphoronpinakon*, $C_{36}H_{58}O_2$, neben einem öligen Product. Das Pinakon schmilzt bei 194 bis 195°, krystallisirt aus Benzol, in dem es in der Wärme leicht löslich ist, in durch einander gelagerten Nadeln, löst sich in concentrirter

[1]) Vgl. Claisen, Ann. Chem. **180**, 7.

H_2SO_4 mit dunkelrother Farbe und bildet kein Oxim. Die als Nebenproduct erhaltene ölige Substanz siedet unter 9 bis 10 mm Druck bei 121 bis 122° und erstarrt alsdann zu einer bei 22 bis 23° schmelzenden krystallinischen Masse. Die Verfasser vermuthen in diesem Körper den secundären Alkohol des Desoxyphorons. III. *Reduction des Benzylidenacetophenons.* Benzylidenacetophenon giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung zwei Verbindungen, die der Reactionsmasse nach dem Abdestilliren des Alkohols und Verdünnen mit Wasser durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden können. Die *eine* Verbindung ist ein stark lichtbrechendes, nicht angenehm riechendes, gelblich gefärbtes Oel, Siedep. 330 bis 332°. Mit Hydroxylamin tritt keine Reaction ein. Die Verfasser vermuthen in diesem Körper den *secundären Alkohol* des *Benzylacetophenons*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHOH.C_6H_5$. Die *andere* Verbindung ist krystallinisch und stellt das Condensationsproduct:

$$C_6H_5.CH.CH_2.C(OH).C_6H_5$$
$$C_6H_5.CH.CH_2.C(OH).C_6H_5$$

dar. Schmelzp. 210 bis 211°. Ein Oxim oder Hydrazon konnte nicht dargestellt werden. Bei der Reduction mit HJ bleibt anscheinend eine OH-Gruppe unverändert. Der entstandene Körper schmilzt bei 182°. Wird das Benzylidenacetophenon mit Zinkstaub und Eisessig reducirt, so geht es zum gröfsten Theil in Benzylacetophenon [1]) über. Aufserdem bildet sich noch eine in Aether schwer lösliche Substanz, die aus Xylol in feinen Nädelchen krystallisirt. Schmelzp. 270°. Die Verfasser vermuthen in dieser Substanz ein Analogon des 4-5-Diphenyloctan-2-7-dions. *Kb.*

Wilhelm Kerp. Zur Kenntnifs des Campherphorons, des Isophorons und des Mesityloxyds [2]). — Durch Vergleich einer Reihe von Derivaten des Campherphorons und des durch Condensation von Aceton mit Natriumäthylat entstehenden isomeren Ketons, $C_9H_{14}O$, erbringt Verfasser den Nachweis, dafs diese beiden Ketone entgegen der früheren Annahme von einander verschieden sind. Das als Isophoron bezeichnete Keton, $C_9H_{14}O$, entsteht aus Aceton, indem man 100 g im Wasserstoffstrom bei 200° getrocknetes Natriumäthylat allmählich in 1 kg Aceton einträgt, ungefähr 14 Tage gegen Feuchtigkeit geschützt stehen läfst, dann mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Oel abhebt, wäscht, mit Wasserdampf destillirt, trocknet und im Vacuum fractionirt. Der

[1]) Vgl. Schneidewind, JB. f. 1888, S. 701. — [2]) Ann. Chem. **290**, 123—152.

unter 15 mm Druck bei 97 bis 110° übergehende Antheil stellt die Hauptfraction des Isophorons dar. Das aus dem Oxim durch einstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Dampfdestillation rein erhaltene Isophoron siedet unter 15 mm Druck bei 100 bis 102° und besitzt das spec. Gewicht = 0,9255 bei 20,5°. Ausbeute 70 bis 80 g. Durch Eintragen von Natrium (20 g) in eine wässerig-ätherische Lösung von Isophoron (10 g) wird dieses leicht reducirt. Die ätherische Schicht wird abgehoben, getrocknet und destillirt. Der entstandene Alkohol, $C_9H_{18}O$, siedet unter 15 mm Druck bei 87° und schmilzt bei 37°, das gleichzeitig gebildete Pinakon, $C_{18}H_{34}O_2$, siedet unter 15 mm Druck zwischen 200 bis 240° und schmilzt bei 155°. Mit Hydroxylaminchlorhydrat (15 g in 15 g Wasser) und der theoretischen Menge Alkali liefert das Isophoron (15 g in 60 g Alkohol) ein anormal zusammengesetztes Oxim, dessen Analysen zu der unwahrscheinlichen Formel $C_{20}H_{32}N_3O_2$ führen. Die Substanz verhält sich im Uebrigen wie ein normales Oxim; sie schmilzt bei 79 bis 80°, siedet unter 15 mm bei 130 bis 140°, ist gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Chlorzink beständig, wird durch Phosphorpentachlorid zerstört, regenerirt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Keton und giebt bei der Reduction mit Natrium (7 g auf 50 g Oxim in 70 g Alkohol) die Base $C_9H_{15}.NH_2$. Diese siedet bei 81 bis 85°, bildet ein neutrales Oxalat, Schuppen vom Schmelzp. 224 bis 225°, und einen aus Methylalkohol in Nadeln krystallisirenden Harnstoff, welcher bei 185° schmilzt. Durch Oxydation des Isophorons mittelst Permanganat entsteht neben Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure eine auch von Bredt[1]) erhaltene Säure $C_8H_{14}O_3$, deren Silbersalz analysirt wurde. Das durch Destillation von camphersaurem Calcium entstehende Campherphoron, $C_9H_{14}O$, siedet unter 15 mm Druck bei 85 bis 90°. Durch Reduction unter den gleichen Bedingungen, wie beim Isophoron, entstehen der Alkohol $C_9H_{16}O$ (flüssig), vom Siedep. 77 bis 81° unter 16 mm Druck, und das Pinakon, $C_{18}H_{30}O_2$, welches unter 16 mm bei 180 bis 200° übergeht und bei 160 bis 162° schmilzt. Die beiden Verbindungen besitzen ihrer empirischen Zusammensetzung nach 2 bezw. 4 Atome Wasserstoff weniger, als die entsprechenden Isophoronderivate. Das Campherphoronoxim — auf 10 g Phoron in 40 g Alkohol 6 g Hydroxylaminchlorhydrat in 6 g Wasser und die theoretische Menge Kali —, welches Verfasser gewonnen hat, besitzt die Zusammensetzung eines wasser-

[1]) JB. f. 1896, S. 1513.

haltigen Oxims, $C_9H_{14}NOH.H_2O$, und schmilzt bei 119 bis 120°. Das von Königs und Eppens[1]) dargestellte normale Oxim $C_9H_{14}NOH$ konnte nicht erhalten werden. Versuche, das Oxim umzulagern, führten zu keinem greifbaren Resultat. Die Reduction durch Eintragen von 10 g Natrium in eine Lösung von 5 g Oxim in 100 g Alkohol lieferte eine Base, $C_9H_{16}(OH)NH_2$, deren Oxalat analysirt wurde. Das bei der Destillation der Phorone über Phosphorpentoxyd (20 g Keton, 15 g Phosphorpentoxyd mit 30 g ausgeglühtem, grobem Quarzsand vermischt) resultirende Kohlenwasserstoffgemenge wurde auf Trinitro- bezw. auf Bromderivate verarbeitet. Isophoron ergab so Trinitroderivate, $C_9H_9(NO_2)_3$, deren Schmelzp. 120, 158 bis 159° auf ein Gemenge von Trinitrocumol (Schmelzp. 109°) und Trinitropseudocumol (Schmelzp. 185°) hinweisen. Dagegen gelang es, aus dem Kohlenwasserstoffgemenge Tribrompseudocumol vom Schmelzp. 228 bis 231° rein abzuscheiden. Aus dem Campherphoroncumol konnte Trinitropseudocumol isolirt werden. Das krystallisirte Acetophoron, zum Vergleich derselben Behandlung unterworfen, lieferte Trinitropseudocumol und Trinitromesitylen. Es entsteht also aus Isophoron Cumol und Pseudocumol, aus Campherphoron Pseudocumol und aus Acetophoron Pseudocumol und Mesitylen. Neben Isophoron wird bei der gedachten Condensation des Acetons Mesityloxyd in etwa der gleichen Menge erhalten. Mesityloxyd (20 g) wird in wässerig-ätherischer Lösung durch Natrium (60 g) zu Methylisobutylcarbinol, $C_6H_{14}O$, reducirt, Flüssigkeit vom Siedep. 135 bis 137°, welcher somit den Siedep. 134° und 136° der isomeren secundären Alkohole entspricht. Daneben entstehen hochsiedende (200 bis 220°) Producte. Durch Reduction von Mesityloxim (20 g) mit Natrium (75 g) und Alkohol (750 g) und Uebertreiben mit Wasserdampf wird ein Basengemenge vom Siedep. 60 bis 176° erhalten, welches aus β-Isohexylamin, Oxy-β-Isohexylamin und einer ungesättigten Base, $C_6H_{11}NH_2$, besteht. Die Oxybase, $C_6H_{12}(OH)NH_2$, dem Diacetonalkamin von Heintz[2]) isomer, konnte durch Fractioniren herausgearbeitet werden, da sie bei 171 bis 174° siedet. Sie ist in Wasser etwas löslich, riecht schwach ammoniakalisch, zieht Kohlensäure an, liefert einen nicht krystallisirenden Harnstoff, dagegen ein in Blättchen krystallisirendes normales Oxalat vom Schmelzp. 206°. Die beiden anderen Basen, $C_6H_{11}NH_2$ und $C_6H_{13}.NH_2$, liefsen sich weder durch Fractioniren, noch durch Krystallisation ihrer Derivate trennen. Es gelang aber, das β-Isohexylamin,

[1]) JB. f. 1892, S. 1636; f. 1893, S. 835. — [2]) Ann. Chem. **183**, 290.

$C_6H_{13}NH_2$, dadurch rein darzustellen, dafs das salzsaure Salz des Basengemenges der trockenen Destillation unterworfen wurde. Hierbei sublimirt das Salz der gesättigten Base unzersetzt, während das der ungesättigten Base in Salmiak und den ungesättigten Kohlenwasserstoff C_6H_{10} zerfällt. Das β-Isohexylamin, mit Kali aus seinem Salz abgeschieden und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, ist eine wasserhelle, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, siedet bei 100 bis 103°, zieht Kohlensäure an und liefert ein Platinchloriddoppelsalz (glänzende Blättchen), ein neutrales Oxalat, Schuppen vom Schmelzp. 219°, und einen bei 139,5 bis 140° schmelzenden Harnstoff. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff C_6H_{10} wird in einem eisgekühlten U-Rohr aufgefangen. Er siedet bei 70 bis 78°, riecht nach Petroläther und liefert mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung das ölige Tribromid, $C_6H_9Br_3$, und mit Eisessigbromwasserstoff das ebenfalls ölige Dibromid, $C_6H_{12}Br_2$. *Kp.*

Wilhelm Kerp und Friedrich Müller. Zur Kenntnifs des Campherphorons, des Isophorons und des Mesityloxyds [1]). — I. Isophoron. Wie früher [2]) gezeigt, ist das aus Aceton mit Hülfe von alkalischen Condensationsmitteln gewonnene Isophoron verschieden von dem Campherphoron. Das Isophoron entsteht durch Condensation von 1 Mol. Mesityloxyd mit 1 Mol. Aceton, denn man erhält bei frühzeitiger Unterbrechung der Operation aus Aceton ausschliefslich Mesityloxyd und zwar ebenso bei Anwendung von Natriumacetylat wie von gasförmiger Salzsäure als Condensationsmittel. Erst bei längerer Einwirkung verschwindet das Mesityloxyd unter Bildung von Isophoron und höheren Condensationsproducten. Das Isophoron enthält ferner nur eine Aethylenbindung, es nimmt nur 1 Mol. schweflige Säure auf unter Bildung einer Sulfonsäure, $C_9H_{15}O.SO_3H$. Die Reaction würde demnach in folgender Weise verlaufen: zunächst treten 2 Mol. Aceton zusammen unter Bildung von Mesityloxyd,

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + CH_3COCH_3 = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.CO.CH_3.$$

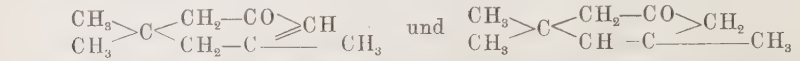
Dieses ungesättigte Keton addirt nun an die doppelte Bindung ein weiteres Molekül Aceton und es entsteht ein dem Benzaldiacetophenon [3]) analoges symmetrisches 1,5-Diketon,

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\CH_2.CO.CH_3\end{matrix}$$

---

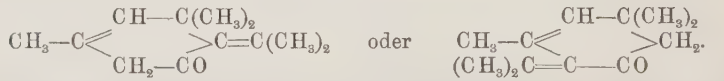
[1]) Ann. Chem. **299**, 193—235. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Ber. **29**, 237, 1488, 2245.

Dieses geht durch Wasserabspaltung in das Isophoron über, für welches demnach nur die beiden Formeln

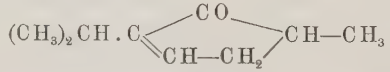


und

in Frage kommen. Nach dem ganzen Verhalten ist das Isophoron ein Gemenge beider. — II. Xyliton, $C_{12}H_{18}O$. Aus den etwa 20° höher siedenden Antheilen des Condensationsproductes von Aceton mit Natriumäthylat gewonnen und bereits von Pinner[1]) beobachtet, ist als Condensationsproduct des Isophorons mit 1 Mol. Aceton aufzufassen. Mit Benzaldehyd liefert dasselbe eine Verbindung, $C_{12}H_{16}O{=}CH.C_6H_5$, es enthält also ein dem Carbonyl benachbartes Methylen; durch Permanganat oxydirt, erhält man einerseits as-Dimethylbernsteinsäure, das Oxydationsproduct des Isophorons, andererseits Essigsäure und Kohlensäure, die Oxydationsproducte des Acetons. Dem Xyliton kommt daher eine der nachstehenden Formeln zu:



III. Campherphoron giebt bei der Behandlung mit schwefliger Säure die Dihydrocampherphoronsulfonsäure, $C_9H_{15}O.SO_3H$, enthält also den von Bredt[2]) aufgestellten Formeln entsprechend eine Aethylenbindung. Bei der Regenerirung des Ketons aus der Sulfonsäure erhält man nicht Campherphoron zurück, sondern ein isomeres Keton, analog der Umwandlung des Carvons und Dihydrocarvons in Eucarvon bezw. Caron durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff. Diesem β-Campherphoron dürfte eine der von Bredt für Campherphoron aufgestellten Formeln, oder die Formel



zukommen. — *Experimenteller Theil.* I. Isophoron. Aus 70 g Natrium gewonnenes Natriumäthylat, welches im Vacuum von Alkohol soweit befreit war, dafs es noch warm eine breiartige Consistenz besafs, wurde unter Kühlung in 1 Liter Aceton in kleinen Portionen eingetragen und nach acht- bis zehntägigem Stehen unter vermindertem Druck destillirt. Es wurde so 14,5 Proc. des angewandten Acetons als Isophoron erhalten. Bei kürzerer Einwirkung bildet sich mehr Mesityloxyd, bei längerer überwiegend

[1]) Ber. 15, 586. — [2]) JB. f. 1896, S. 1513.

Xyliton. Unter 15 bis 16 mm Druck destillirt, befindet sich das Mesityloxyd wesentlich in den Fractionen von 30 bis 50°, Isophoron in den bei 90 bis 110° und Xyliton in den bei 120 bis 130° siedenden Antheilen. Da das Mesityloxyd leichter in die Sulfonsäure übergeführt wird, so kann das Isophoron durch zwei- bis dreitägige Behandlung mit wässeriger Lösung von schwefliger Säure von Mesityloxyd befreit werden. Das reine Isophoron siedet unter 16 mm Druck bei 98 bis 100°. In Eisessiglösung addirt es Brom unter Bildung eines öligen, in der Kälte schon Bromwasserstoff abspaltenden Bibromids. Durch 14tägige Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure auf Isophoron erhält man eine Lösung der Trimethyl-1,3,3-cyclohexanon-5-sulfonsäure-1, $C_9H_{15}O.SO_3H$, welche, durch Abdunsten an der Luft von überschüssiger schwefliger Säure befreit, mit Soda neutralisirt und im Vacuum eingedampft, das Natriumsalz, $C_9H_{15}OSO_3Na$, in grofsen Krystallen, in Wasser und Alkohol leicht löslich, hinterläfst. Das Baryumsalz, $(C_9H_{15}O.SO_3)_2Ba + 2H_2O$, wurde durch Neutralisiren der Säure mittelst Aetzbarytlösung und Eindampfen im Vacuum dargestellt. Es ist in Wasser leicht löslich und wird durch Alkohol aus dieser Lösung gefällt. Die aus dem Mesityloxyd erhaltene Methylisobutylketonsulfonsäure,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2.CO.CH_3 \\ SO_3H \end{matrix},$$

bildet ein mit 1 Mol. Wasser krystallisirendes Natriumsalz. Das Baryumsalz, $(C_6H_{11}OSO_3)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in glänzenden weifsen Blättern, welche in Wasser und heifsem Alkohol sehr leicht löslich sind. Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die concentrirte wässerige Lösung des Baryumsalzes, Eindampfen zur Trockne, Ausziehen mit Alkohol und Verdunsten des letzteren wurde die Ketoximsulfonsäure, $C_6H_{11}(NOH)SO_3H$, in grofsen Krystallen erhalten, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer und in Aether kaum löslich sind. Beim Erhitzen auf 185 bis 190° zersetzen sie sich unter starker Gasentwickelung. Das Natriumsalz dieser Säure krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln, welche sich bei 218° zersetzen. Das Baryumsalz, $[C_6H_{11}(NOH)SO_3]_2Ba + H_2O$, wurde aus Alkohol in schönen, bei 200° sich zersetzenden Blättchen erhalten. Das Phenylhydrazon der Ketonsulfonsäure, aus Alkohol in kleinen dunkelrothen Nadeln sich abscheidend, konnte nicht rein erhalten werden. Dihydroisophorylamin (Trimethyl-1,3,3-amino-5-cyclohexan), $C_9H_{17}NH_2$. Während die Verfasser durch Reduction des Isophoronoxims mit Natrium und Alkohol das Isophorylamin, $C_9H_{15}NH_2$, erhielten,

gab die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Isophoron ein Dihydroisophorylamin. 10 g Isophoron wurden mit 20 bis 25 g trockenem Ammoniumformiat am Rückflufskühler 25 bis 30 Stunden zum Sieden erhitzt, das Reactionsgemisch mit Wasser versetzt und die abgeschiedene Formylverbindung durch concentrirte Salzsäure verseift. Die durch Alkali in Freiheit gesetzte Base ist eine wasserhelle, bei 183 bis 185° siedende Flüssigkeit von stark basischem Geruch. Das neutrale Oxalat bildet weifse, in Alkohol schwer lösliche Blättchen, welche bei 221,5° schmelzen, während das oxalsaure Isophorylamin bei 224 bis 225° schmilzt. Der Harnstoff, aus 0,4 g salzsaurem Dihydroisophorylamin und 0,2 g Kaliumcyanat erhalten, schmilzt bei 125 bis 125,5°, der Harnstoff des Isophorylamins bei 185°. — Oxydation des Isophorons. Die Einwirkung einer verdünnten Lösung unterbromigsauren Kaliums auf Isophoron ergab neben Bromoform und Tetrabromkohlenstoff einen sauer reagirenden, bromhaltigen Syrup, welcher auf keine Weise zu reinigen war. Es wurde deshalb die Lösung desselben in Wasser mit 3 proc. Permanganatlösung oxydirt, das Product nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether ausgeschüttelt und der Rückstand des Aetherauszuges bei 15 mm Druck destillirt. Die beiden Hauptfractionen — 100 bis 155° und 155 bis 190° — erstarrten beide nach kurzer Zeit. Die erstere bestand in der Hauptsache aus as-Dimethylbernsteinsäure, Schmelzp. 140,5°. Aus der zweiten Fraction wurde eine einbasische Säure, $C_8H_{12}O_4$, isolirt, welche aus Wasser in rhombischen Tafeln, aus Benzol in nadelartigen Prismen krystallisirt, bei 102 bis 103° schmilzt und in Wasser sehr leicht, in Alkohol, Aether und heifsem Benzol leicht löslich ist. Nach ihrem Verhalten gegen Natronlauge scheint dieselbe keine Lactoncarbonsäure zu sein. m-Nitrobenzylidenisophoron, $C_9H_{12}O{=}CH.C_6H_4NO_2$, dargestellt durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung von 2,2 g m-Nitrobenzaldehyd in 2 g Isophoron, krystallisirt aus Chloroform-Petroläther in kleinen schwefelgelben, bei 159 bis 161° schmelzenden Nadeln. II. Xyliton. Dasselbe wurde in gröfserer Menge aus den bei der Darstellung des Isophorons erhaltenen hochsiedenden Oelen durch sorgfältiges Fractioniren rein dargestellt. Es ist ein ziemlich schwer flüssiges gelbliches Oel vom Geruch des Geraniumöls und siedet unter 14 mm Druck bei 120 bis 122°. Brom bildet ein leicht zersetzliches Bromid, Bromwasserstoff wird nicht aufgenommen. Das Oxim ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, welche unter 14 mm Druck bei 162 bis 164° siedet. Xyliton reducirt Permanganatlösung sofort in der Kälte; als Oxydationsproducte

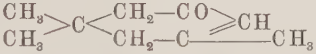
wurden Kohlensäure, Essigsäure und as-Dimethylbernsteinsäure nachgewiesen. Mit Benzaldehyd mittelst Natriumäthylat condensirt, entsteht ein Benzylidenxyliton, $C_{12}H_{16}O{=}CH.C_6H_5$, als dickes gelbes Oel, bei 14 mm Druck zwischen 230 bis 240° siedend. — III. Campherphoron. Von dem bei der Destillation des camphersauren Calciums gewonnenen Rohöl wurden die zwischen 45 und 100° (bei 14 mm Druck) siedenden Antheile in der beim Isophoron beschriebenen Weise durch 14 tägiges Stehen mit schwefliger Säure in Dihydrocampherphoronsulfonsäure übergeführt, die Lösung der Säure von einem ungelöst bleibenden Kohlenwasserstoff getrennt und nach Abdunsten der überschüssigen schwefligen Säure mit Barytwasser gesättigt. Durch Eindampfen im Vacuum und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Baryumsalz, $(C_9H_{15}OSO_3)_2Ba + 2H_2O$, gewonnen. Beim Versetzen der wässerigen Lösung der Dihydrocampherphoronsulfonsäure und Destillation im Dampfstrom erhält man das β-Campherphoron als farblose, unter 14 mm Druck bei 79 bis 80° siedende Flüssigkeit. Das β-Campherphoron giebt ein bei 82 bis 82,5° schmelzendes Oxim und mit Benzaldehyd ein bei 14 mm Druck zwischen 200 und 205° siedendes Condensationsproduct, welchem wahrscheinlich die Formel $(C_9H_{13}O)_2{=}CH.C_6H_5$ zukommt. *Kl.*

J. Bredt u. R. Rübel. Isoacetophoron und Camphoron [1]). — Isophoron und Campherphoron — für welche die Verfasser die Bezeichnung Isoacetophoron bezw. Camphoron vorschlagen — wurden früher für identisch gehalten, da sie ähnliche äufsere Eigenschaften besitzen und beide durch Destillation über Phosphorpentoxyd in Cumol übergehen [2]). Die vorliegende Untersuchung zeigt nun, dafs die beiden Phorone gänzlich verschiedene chemische Verbindungen sind und klärt zugleich die Constitution des Isoacetophorons auf. — A. Darstellung des Isoacetophorons. 1. Durch Condensation von Aceton mittelst Aetzkalk. In kleine Stücke zerschlagener Aetzkalk wurde mit so viel Aceton übergossen, dafs die Stücke eben bedeckt waren, nach einigen Tagen die gelbliche, pulverige Reactionsmasse mit Aether ausgezogen und der Rückstand des Aetherauszuges unter vermindertem Druck wiederholt fractionirt. Das so erhaltene Isoacetophoron siedet unter 10 mm Druck bei 89°, unter 17 mm Druck bei ca. 100°. Die äufseren Eigenschaften entsprechen dem von Fittig [3]) beschriebenen Isophoron. 2. Durch Condensation mittelst Natrium-

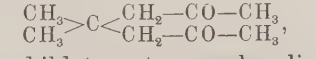
[1]) Ann. Chem. **299**, 160—192. — [2]) Daselbst **146**, 103; Ber. **10**, 855. — [3]) Ann. Chem. **110**, 35.

äthylat. Natrium wurde in Aether eingepreſst, dazu die berechnete Menge Alkohol zugesetzt und der ätherhaltige Brei von Natriumäthylat in kleinen Portionen in Aceton gegossen, welches dadurch in lebhaftes Sieden gerieth. Die beste Ausbeute ergab sich bei Verwendung von etwa 1 Mol. Natriumäthylat auf 3 Mol. Aceton, sie betrug dann, ebenso wie bei der Condensation mittelst Aetzkalk, 5 bis 10 Proc. des angewandten Acetons. Nach mehreren Tagen wurde das Condensationsproduct durch Zusatz von Wasser und Schwefelsäure abgeschieden, in Aether aufgenommen und nach Abdunsten des Aethers im Vacuum fractionirt. In seinen Eigenschaften stimmt das Natriumäthylat-Phoron vollständig mit dem Aetzkalk-Phoron überein. — B. Derivate des Isoacetophorons. Aetzkalk-Phoron und Natriumäthylat-Phoron geben beide dasselbe leicht zersetzliche Phenylhydrazon, $C_{16}H_{20}N_2$, in schwach gelben, seidenartigen langen Nadeln, welche bei 68° schmelzen. Beide bilden beim Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda am Rückflufskühler zwei isomere Oxime, $C_9H_{15}NO$, welche durch Krystallisation aus Aether-Petroläther getrennt wurden. Die beiden Oxime wurden krystallographisch untersucht. Das eine derselben, aus Alkohol in hexagonalen Prismen erhalten, schmilzt bei 75°, das andere, in triklinen Nadeln krystallisirend, zeigt den Schmelzp. 99 bis 100°. Bei 17 mm Druck siedet das Gemenge der Oxime unzersetzt zwischen 95 und 135°, jedoch ist durch fractionirte Destillation keine Trennung zu ermöglichen; auch gelang es nicht, die eine der beiden Modificationen in die andere überzuführen. — C. Oxydation des Isoacetophorons. 25 g Isoacetophoron, in 2 Liter Wasser suspendirt, wurden mit einer Permanganatlösung in der Kälte in kleinen Portionen so lange versetzt, bis nach 24 stündigem Stehen keine Entfärbung mehr eintrat, die Lösung nach dem Ansäuern durch Aether ausgeschüttelt und das nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oxydationsproduct bei 14 mm Druck destillirt. Es wurden vier Hauptfractionen erhalten. Die erste Fraction siedet bei 195 bis 210°. Aus derselben wurde durch mehrmaliges Rectificiren und Umkrystallisiren aus Wasser oder Aether-Petroläther eine einbasische Säure, $C_9H_{14}O_4$, gewonnen. Aus beiden Lösungsmitteln krystallisirt dieselbe in bei 99 bis 100° schmelzenden rhombischen Tafeln, welche krystallographisch untersucht wurden. Das Calciumsalz der Säure, erhalten durch Neutralisation mit Kalkmilch in der Wärme, krystallisirt mit 8 Mol. Wasser, welches erst bei 130° entweicht. Die zweite Fraction, bei 125 bis 150° siedend, enthält eine flüssige Monoketonsäure, $C_8H_{14}O_3$, bei 12 mm Druck zwischen 145 und 147°

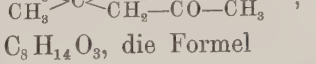
destillirend. Dieselbe gab ein unbeständiges Phenylhydrazon und ein beständiges, in Blättchen krystallisirendes Oxim. Letzteres schmilzt bei 89 bis 90° und ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther sehr leicht löslich. Das Calciumsalz der Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser; der Aethylester siedet unter 14 mm Druck bei 104°. Die dritte Fraction, siedend zwischen 75 und 100°, ging nach dem Waschen mit Sodalösung fast ganz und constant bei 80° unter 14 mm Druck über. Die farblose Flüssigkeit, nach der Formel $C_8H_{12}O_2$ zusammengesetzt, erwies sich als Lacton der Ketonsäure, $C_8H_{14}O_3$, in welche es durch Kochen mit starken Alkalien übergeht. Aus dem unter 75° siedenden Antheile wurde eine Säure isolirt, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften vollständig mit der von Anschütz und Kerp auf andere Weise erhaltenen asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure übereinstimmt. Dieselbe as-Dimethylbernsteinsäure wurde als Hauptreactionsproduct bei der Oxydation der Monoketomonocarbonsäure, $C_8H_{14}O_3$, bezw. des Lactons derselben durch Permanganat in alkalischer Lösung gewonnen. — Schlufsfolgerungen. Verfasser glauben auf Grund der erhaltenen Abbauproducte für das Isoacetophoron die Formel



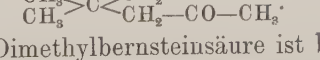
annehmen zu müssen, eine Formel, welche sich auch aus der Bildung des Isoacetophorons aus Mesityloxyd und Acetessigester[1]) ergiebt. Der Verlauf der Reaction ist wahrscheinlich derart, dafs sich zunächst 2 Mol. Aceton zu einer aldolartigen Verbindung zusammenlagern und diese sich dann mit einem dritten Molekül Aceton unter Wasseraustritt zu einem Diketon,



vereinigt. Letzteres bildet unter nochmaliger Abspaltung von Wasser und Ringschliefsung das Isoacetophoron. Für das erste Oxydationsproduct, die einbasische Säure $C_9H_{14}O_4$, ergiebt sich daraus die Formel



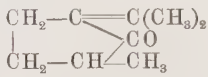
für die Ketonsäure, $C_8H_{14}O_3$, die Formel



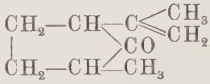
Die Bildung der as-Dimethylbernsteinsäure ist bei Annahme obiger Formeln ebenfalls leicht erklärlich. Das Auftreten zweier Oxime,

[1]) Ann. Chem. **297**, 134.

welche nicht in einander umgewandelt werden konnten, läfst vermuthen, dafs neben dem Phoron von der angegebenen Constitution noch ein zweites gebildet wird, welches sich durch die Stellung der doppelten Bindung von ersterem unterscheidet. Jedenfalls aber ist das Isoacetophoron vollständig verschieden von dem Camphoron, für welches nach den Untersuchungen von Koenig und Eppens[1]) nur die beiden folgenden Formeln in Betracht kommen:



bezw.



Kl.

Harry F. Keller und Philip Maas. Oxydation von Diacetyl[2]). — Verfasser vergleichen die beiden Diketone, Benzil und Diacetyl, die im Verhalten gegen Alkali und bei der Oxydation bemerkenswerthe Unterschiede zeigen. Benzil liefert beim Behandeln mit Alkali unter Wasseraufnahme Benzilsäure, während Diacetyl hierbei einen chinonartigen Körper liefern kann. Oxydationsmittel greifen Benzil nur sehr schwierig an, Diacetyl dagegen wird leicht oxydirt, wobei als Zwischenproduct zunächst Acetaldehyd, dann Essigsäure entsteht. Oxydation mittelst 3 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung durch Kochen am Rückflufskühler ausgeführt. Gebildete Essigsäure als Baryumsalz und Silbersalz (analysirt) isolirt. Charakteristische Essigsäurereactionen mit Eisenchlorid und Essigestergeruch. Ausbeute quantitativ. Kaliumpermanganat oxydirt gleichfalls rasch zu Essigsäure. Salpetersäure dagegen oxydirt zu Oxalsäure. *Stl.*

Harry F. Keller und Philip Maas. Some new derivatives of diacetyl[3]). — Diacetyl wird von Wasserstoffsuperoxyd zu Essigsäure oxydirt. Verfasser haben die Einwirkung desselben Agens auf Dibrom- und Tetrabromdiacetyl untersucht. Aus dem erstgenannten entstand ein Gemisch von Bromessigsäure und Glycolsäure, die letztere jedenfalls secundär aus der Bromessigsäure gebildet: $CH_2Br.CO.CO.CH_2Br + HO.OH = 2\,CH_2Br.CO.OH$. Tetrabromdiacetyl liefert dagegen als Hauptproduct Pentabromaceton, C_3HBr_5O. — Verfasser haben weiter die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Diacetyl untersucht. Es wurden aber hierbei keine fafsbaren Producte erhalten. Aus Dibromdiacetyl und Cyanwasserstoff wurde jedoch eine bei 177° schmelzende Verbindung erhalten, die wahrscheinlich das Dicyanhydrin ist. — Das *Dichlordiacetyl*, $C_4H_4Cl_2O_2$, ist nicht früher beschrieben

[1]) Ber. **26**, 810. — [2]) J. Frankl. Inst. **141**, 224—227. — [3]) Daselbst **144**, 379—385.

worden. Es wurde bei directer Chlorirung in Chloroformlösung gewonnen und schmilzt bei 124,5°. *Ht.*

M. V. Vaillant. Ueber einige Metallderivate des Dithioacetylacetons [1]). — *Natriumverbindung* scheidet sich als ein amorphes, gelbes Pulver beim Eintragen von möglichst fein geschnittenem Natrium in die absolut-ätherische Lösung des Dithioacetylacetons ab und entspricht der Formel $C_{10}H_{12}S_2O_4Na_2$ (analysirt). Ferner entsteht sie bei Zufügen einer alkoholischen Natriumäthylatlösung zur ätherischen Lösung des Dithioacetylacetons. Gelbliche, mikroskopische, kleine Blättchen, im Geruch an Dithioacetylaceton erinnernd und Niesen erregend. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. An trockener Luft unveränderlich. Ueber 150° erhitzt verkohlend unter Aufblähen und Bildung von Acetylaceton und einer kleinen Menge eines übelriechenden, schwefelhaltigen Oeles. — *Kaliumverbindung* durch Eintragen von Kaliumäthylat in eine ätherische Dithioacetylacetonlösung. Zusammensetzung: $C_{10}H_{12}S_2O_4K_2$ (analysirt). Sonst wie voriges. Beide reagiren alkalisch und werden beim Eintragen in verdünnte Säure unter Regenerirung des Dithioacetons zersetzt. Ebenso beim Liegen an feuchter Luft. — *Magnesiumverbindung:* aus alkalischer Dithioacetylacetonlösung durch Einwirkung auf ein lösliches Magnesiumsalz. Gelbliches, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{12}S_2O_4)Mg$ (analysirt). Wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100° noch nicht. — *Nickelverbindung:* wie vorige durch doppelte Umsetzung. Formel: $(C_{10}H_{12}S_2O_4)Ni$ (analysirt). Mikroskopische Krystalle. Sehr löslich in siedendem Alkohol. Bei 120° sich nicht zersetzend. — *Kobaltverbindung:* Darstellung wie vorher. $(C_{10}H_{12}S_2O_4)Co$ (analysirt). Rothe, sehr kleine Octaëder. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol. — *Kupferverbindung:* Darstellung wie vorige oder besser durch Eintragen von Kupferacetat in eine alkoholische oder ätherische Lösung des Dithioacetylacetons und tüchtiges Durchschütteln. Es bildet sich ein voluminöser, grüner Niederschlag von mikroskopischen Kryställchen. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform und beim Abdampfen in sehr kleinen, dunkelgrünen Octaëdern sich abscheidend $(C_{10}H_{12}O_4S_2)Cu$ (analysirt). Zersetzt sich bei 100° analog der Natriumverbindung. — *Eisenverbindung:* durch doppelte Umsetzung $(C_{10}H_{12}S_2O_4)_3Fe_2$ (analysirt). Dunkelrothes, krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser, in geringer Menge in Alkohol

[1]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 514.

mit intensiv rother Farbe löslich; gut löslich in Chloroform. — *Aluminiumverbindung:* Gelblich-weifses, krystallinisches Pulver, $(C_{10}H_{12}O_4S_2)_3Al_2$ (analysirt). Unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, gut in Chloroform. — *Uranverbindung*: Orangerothe, mikroskopische Kryställchen. Wenig löslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol und beim Abkühlen sich in perlmutterartig glänzenden Täfelchen abscheidend, $(C_{10}H_{12}S_2O_4)UO_2$ (analysirt). — *Wismuth-* und *Mangan*verbindung sind krystallinische, amorphe Pulver, ersteres gelblich, letzteres weifs. *Stl.*

M. Fileti u. G. Ponzio. Umwandlung der Ketone in α-Diketone. II. Aliphatische Ketone, $R.CH_2.CO.CH_2R'$ [1]). — Im Anschlufs an eine frühere Mittheilung [2]), in der die Resultate über die Oxydation der Ketone von der Formel CH_3COCH_2R durch Salpetersäure angegeben waren, berichten die Verfasser über die angestellten Versuche, betreffend die Oxydation von aliphatischen Ketonen, die zwei unter einander gleiche oder verschiedene Alkylgruppen, dagegen keine mit dem Carbonyl verbundene Methylgruppe enthalten. Es sollte dadurch festgestellt werden, ob die Methylengruppe des kohlenstoffreicheren oder die des weniger reichen Alkoholradicals oxydirt würde. Nach dem vorliegenden Untersuchungsmaterial läfst sich diese Frage noch nicht definitiv beantworten. Die Oxydation mit Salpetersäure wurde bei allen Ketonen unter denselben Bedingungen [3]) ausgeführt. Die angewandten Ketone und die erhaltenen α-Diketone sind folgende:

$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$,	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH_3$,
$CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$,	$CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$,
$CH_3.CH_2.CO.CH.(CH_3)_2$,	$CH_3.CO.CO.CH.(CH_3)_2$,
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$,	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$, und $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$,
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH.(CH_3)_2$,	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH.(CH_3)_2$.

Bezüglich der Dinitrokohlenwasserstoffe, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf aliphatische Ketone entstehen, behaupten die Verfasser, dafs immer diejenige Dinitroverbindung erhalten wird, welche sich aus jenem Alkoholradical ableitet, zu dem die in Carbonyl sich verwandelnde Methylengruppe gehört. So erhält man aus Aethylisopropyl- und Aethylisobutylketon, welche das Acetylisobutyryl resp. Acetylisovaleryl liefern, das Dinitroäthan, während aus Aethylpropylketon, das eine Mischung von Acetylbutyryl und Dipropionyl liefert, Dinitroäthan und Dinitropropan entsteht. Unter den bei der Einwirkung von Salpetersäure auf

[1]) J. pr. Chem. **55**, 186. — [2]) Daselbst **51**, 498. — [3]) Daselbst, S. 502.

Aethylisopropyl- und Aethylisobutylketon entstehenden Producten befinden sich einige neue Körper, die bei der Verarbeitung der anderen Ketone nicht zu isoliren waren. Die Formeln dieser Verbindungen sind: $CH_3.C.(N_2O_4).CO.CH(CH_3)_2$ und $CH_3.C.(N_2O_4).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. In Folge dessen können sie als *Acyldinitroäthane* angesehen werden. Die Verbindungen sind fest, unlöslich in Wasser, haben campherartigen Geruch und krystallisiren leicht. Die gleichen Verbindungen sind auch bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Isonitrosoketone erhalten worden. Eine besondere Eigenschaft zeichnet diese Körper aus, dafs sie nämlich leicht 1 Mol. Wasser aufnehmen und damit in Dinitrokohlenwasserstoffe und Fettsäuren übergehen:

$$CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_2CH.(CH_3)_2 + H_2O = CH_3CH(N_2O_4) + COOH.CH_2.CH(CH_3)_2.$$

Verdünnter Alkohol, Carbonate, Alkalihydroxyde und Ammon wirken ebenfalls leicht ein, während die Bicarbonate und verdünnte Säuren erst nach einiger Zeit reagiren. Den wasserfreien Säuren gegenüber sind sie sehr widerstandsfähig, so lösen sie sich in concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure auf und fallen nach Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Anilin, Blausäure, Phosphortrichlorid wirken nicht auf dieselben ein. *Diäthylketon.* Die Oxydation verläuft sehr energisch, die Flüssigkeit nimmt schon in der Kälte braunrothe Färbung an. Beim Behandeln mit Wasser löst letzteres das Diketon auf, während das Dinitroäthan zurückbleibt. Die wässerige Lösung wird destillirt und das gelbe Destillat mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt. Hierbei entfärbt es sich und nach einiger Zeit scheidet sich das Dioxim des *Acetylpropionyls* ab. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen, Schmelzp. 172 bis 173°. Das von der wässerigen Lösung getrennte *Dinitroäthan* wird in Wasser suspendirt und die Flüssigkeit nach Zusatz von Kaliumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaction mit Aether ausgeschüttelt. Der wässerige Theil wird nach Trennung vom Aether mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird nach dem Waschen mit Wasser abgedampft und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Um nun das überdestillirte Dinitroäthan in das Kaliumsalz überzuführen, wird es in kaliumcarbonathaltigem Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Das Salz scheidet sich in Form kleiner, gelber Prismen ab, die am Lichte roth werden, im Dunkeln aber wieder die ursprüngliche Farbe annehmen. Die Ausbeute beträgt 7 Proc. des angewandten Ketons an Dinitroäthankalium, 24 Proc. dagegen an

Dioxim. *Dipropylketon.* Die Reaction ist wenig energisch. Das Reactionsproduct, ein gelbes Oel, wird mit Wasser und Salpeterlösung gewaschen. Es enthält den gröfsten Theil des Diketons und Dinitropropans und wird zunächst mit Kaliumcarbonatlösung behandelt und dann mit Aether extrahirt. In der alkalischen Lösung ist das *Dinitropropan* enthalten, das daraus wie das Dinitroäthan gewonnen wird. Die ätherische Lösung wird abdestillirt und der Rückstand mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat behandelt. Die Producte, das Dioxim des Diketons und das Oxim des unveränderten Dipropylketons, werden mit Wasserdampf destillirt, bis das Dioxim überzugehen beginnt. Die Ausbeute an Dinitropropankalium beträgt 28 Proc., an Dioxim 35 Proc. Wenn man das Dioxim mit 20 proc. Schwefelsäure destillirt, so erhält man das Diketon als gelbes Oel, das leichter als Wasser und darin schwer löslich ist. Von diesem *Propionylbutyryl*, $CH_3CH_2CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$, ist das Dioxim und das Osazon dargestellt worden. Ersteres krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, Schmelzp. 167 bis 168°. Letzteres krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wenig braun gefärbten Blättchen, die bei 106° schmelzen. *Palmiton* reagirt unter den bei den anderen Ketonen eingehaltenen Bedingungen nicht mit Salpetersäure. Im geschlossenen Rohre während acht Stunden bei 100° mit Salpetersäure, spec. Gew. 1,48, erwärmt, gab es mit Wasserdampf nicht flüchtige Zersetzungsproducte, aber weder Diketon noch Dinitrokohlenwasserstoffe. *Aethylpropylketon* liefert zwei Diketone und zwei Dinitrokohlenwasserstoffe. Die Behandlung der Reactionsflüssigkeit ist dieselbe wie beim Dipropylketon. Die erhaltenen beiden *Dioxime* lassen sich nur durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol trennen. Das eine schmilzt bei 155 bis 159°, das andere bei 160 bis 166°. Beide Dioxime wurden zunächst durch Kochen mit 20 proc. Schwefelsäure in die Diketone verwandelt und letztere durch Kochen mit alkoholischer Phenylhydrazinlösung in die Osazone. Nach dem Umkrystallisiren der Producte aus Alkohol schmilzt das dem höher schmelzenden Dioxim entsprechende Osazon bei 135 bis 136° und das andere bei 160 bis 161°. Das erstere ist identisch mit dem von v. Pechmann[1]) dargestellten Osazon des Acetylbutyryls, das letztere leitet sich wahrscheinlich vom Dipropionyl ab und bildet gelbe Prismen. Den beiden Diketonen entsprechen die zwei erhaltenen Dinitroverbindungen, das Dinitroäthan und

[1]) Ber. 22, 2119.

das Dinitropropan. Die beiden Kaliumsalze wurden auf mechanischem Wege getrennt, indem man sie zunächst dem directen Sonnenlichte aussetzte und dann in Folge der Rothfärbung das Dinitroäthankalium aussuchte. *Aethylisopropylketon* liefert bei der Oxydation das Diketon, Acetylisobutyryl, in Form eines mit Wasserdampf flüchtigen, gelben Oeles, das bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat ein in Benzol unlösliches *Dioxim*, Schmelzp. 155 bis 158°, und zwei in Benzol lösliche *Monoxime* giebt, von denen das eine, $CH_3.CO.C{=}NOH.CH(CH_3)_2$, bei 75° und das andere, $CH_3.C{=}NOH.CO.CH(CH_3)_2$, bei 94° schmilzt. Aus beiden entsteht mit Hydroxylamin das gleiche Dioxim. Neben dem Diketon entsteht noch das Dinitroäthan und das *Isobutyryldinitroäthan*, $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH(CH_3)_2$, das aus Schwefelkohlenstoff in feinen Nadeln von campherartigem Geruch krystallisirt. Schmelzp. 58°. *Aethylisobutylketon* giebt bei der Oxydation das *Acetylisovaleryl*, dessen *Dioxim* bei 171 bis 172° schmilzt [1]). Ferner entsteht neben Dinitroäthan das *Isovaleryldinitroäthan*, $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. Dasselbe bildet breite Blättchen von campherartigem Geruch und ist wenig löslich in Petroläther. Von Wasser wird es zerlegt nach folgender Gleichung: $CH_3C(N_2O_4).CO.CH_2.CH(CH_3)_2 + H_2O = CH_3.C.(N_2O_4).H + COOH.CH_2.CH.(CH_3)_2$. *Kb.*

J. Kramers. Sur les dérivés mono- et diméthyliques (3) de l'acétyleméthylehexylecétone [2-4-décadion] [2]). — Bei der Condensation von Methylhexylketon mit Essigester waren zwei Fälle in Bezug auf den Verlauf der Reaction möglich:

I. $CH_3.COOC_2H_5 + CH_3.CO.C_6H_{13} = CH_3CO.CH_2CO.C_6H_{13} + C_2H_5OH$,

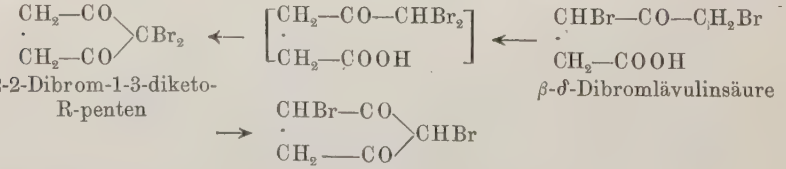
II. $CH_3.COOC_2H_5 + CH_3.CO.C_6H_{13} = CH_3.CO.CH.C_5H_{11}.CO.CH_3 + C_2H_5OH$.

Im ersten Falle erhält man demnach ein Product, das zwei alkylirbare Wasserstoffatome enthält, während das zweite Product nur ein durch Alkyl ersetzbares Wasserstoffatom enthält. Verfasser erhielt nun bei seinen Versuchen sowohl das Monomethyl- als auch das Dimethylderivat, jedoch in wesentlich verschiedener Ausbeute. *Acetylmethylhexylketon* wurde erhalten, als 75 g Methylhexylketon (Schmelzp. — 16°) in 525 g Essigester unter Zusatz von 13,5 g drahtförmigen Natriums gelöst wurden. Zunächst mufs das Gemisch stark gekühlt werden, schliefslich wird auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Natriums erwärmt. Man gieſst dann das Reactionsgemisch in schwach saures Eiswasser.

[1]) Ber. **22**, 2123. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 116—125.

Der Aetherauszug wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und im Vacuum fractionirt. Verfasser erhielt so 100 g des Diketons, das bei 130 bis 131° unter 23 mm Druck siedet, bei — 6° schmilzt und bei 15° das spec. Gew. 0,913 zeigt. Zu einer Lösung von 3,25 g Natrium in 40 g Alkohol läfst man dann unter Umschütteln 25 g des Diketons und 20 g Methyljodid tropfenweise zufliefsen. Da die Reaction nicht mit Abgabe von Wärme verbunden ist, erhitzt man unter Rückflufs zweieinhalb bis drei Stunden. Das überschüssige Methyljodid und der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Nach dem Vertreiben des Aethers ging im Vacuum das farblose, eigenthümlich riechende *Monomethylderivat* des *3-Decadions* über bei 143 bis 144° unter dem Druck von 23 mm. Es wird noch nicht bei — 40° fest. Das specifische Gewicht beträgt 0,916. Die Ausbeute ist quantitativ. Aus dem Monomethyl-3-decadion wird das *Dimethylderivat* dargestellt, das unter 18 mm Druck bei 142,5 bis 143,5° siedet und bei — 40° nicht erstarrt. Die Dichte bei 15° beträgt 0,912. Das Monomethyl-3-decadion bildet insofern von der Regel von Claisen eine Ausnahme, als es noch ein Kupferderivat zu bilden vermag. Dasselbe ist in ätherischer Lösung meergrün gefärbt, während die Kupferverbindung des nicht methylirten Productes blauviolett ist. Bei Einwirkung von Kalihydrat auf Methyl-3-decadion wurde in schwacher Ausbeute Aethylhexylketon erhalten nach der Gleichung: $CH_3.CO.C.HCH_3.CO.C_6H_3 + KOH = CH_3.CO.OK + CH_3.CH_2.CO.C_6H_{13}$. *Mr.*

Ludwig Wolff. Ueber Abkömmlinge des Pentamethylens und R-Pentens[1]). — Die β-δ-Dibromlävulinsäure, welche sich nach den Versuchen des Verfassers beim Kochen mit Wasser wie ein Gemisch von δ-δ- und β-β-Dibromlävulinsäure verhält, indem sie dabei Glyoxylpropionsäure, $CHO.CO.CH_2.CH_2COOH$, und Diacetyl liefert, zeigt ähnliche Umlagerungen auch bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure; es werden dabei unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff zwei Dibrom-R-diketopentene gebildet:



[1]) Ann. Chem. **294**, 183—205.

Die 2-2-Dibromverbindung bildet sich hauptsächlich beim Erwärmen der Dibromlävulinsäure mit stark rauchender Schwefelsäure, das „normale“ 2-4-Dibrompentenderivat mit concentrirter oder nur wenig SO_3-haltiger Schwefelsäure. Letzteres schmilzt bei 99°, ersteres bei 137°. Die angenommene Structur der Verbindungen wird durch folgende Erwägungen gestützt: 1. Zunächst steht diese Bildung von Diketo-R-pentenderivaten mit den von Zincke[1]) und von Hantzsch[2]) gemachten Beobachtungen der Bildung solcher Körper aus halogenisirten δ-Ketonsäuren und α-δ-Diketonsäuren im Einklang. Dementsprechend giebt die β-δ-Dichlorlävulinsäure mit concentrirter Schwefelsäure das bereits von Zincke[3]) aus Pentachloracetcrotonsäure erhaltene *2-4-Dichlor-1-3-diketo-R-penten*. 2. Mit Brom in Schwefelkohlenstoff bildet das 2-2-Dibromderivat ein *2-2-4-5-Tetrabromdiketopentamethylen*, Schmelzp. 83°, welches, mit essigsaurem Natron in alkoholischer Lösung erwärmt, *2-2-4-Tribromdiketo-R-penten*, Schmelzp. 120°, mit Essigsäure *2-2-4-Tribrom-5-oxydiketopentamethylen*, Schmelzp. 146°, liefert. Das 2-4-Dibromdiketo-R-penten giebt *2-4-4-5-Tetrabromdiketopentamethylen*, Schmelzp. 83 bis 84°, aus welchem mit Natriumacetat *2-4-5-Tribromdiketo-R-penten*, Schmelzp. 116°, entsteht. 3. Das 2-2-Dibromdiketo-R-penten wird durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zu *Dibromdinitromethan*, $Br_2C(NO_2)_2$, und Fumarsäure und ferner zu *Tribromacetylacrylsäure*, $CBr_3CO.CH:CH.COOH$, Schmelzp. 156°, gespalten, welche letztere durch Sodalösung leicht in Bromoform und Maleïnsäure zerfällt. Das 2-4-Dibromdiketo-R-penten giebt ebenso *Brompikrin*, $CBr_3(NO_2)$, und *Bromfumarsäure*, $COOHCBr:CHCOOH$. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf β-δ-Dibromlävulinsäure entsteht deren *Anhydrid*, weifse Nadeln vom Schmelzp. 138°. *Schr.*

W. Dieckmann[4]) veröffentlichte eine vorläufige Notiz über das *1, 2-Diketopentamethylen* (Cyklopentadion-1-2). Er erhielt dasselbe durch Verseifung des früher von ihm[5]) beschriebenen 1, 2-Diketopentamethylendicarbonsäureesters nach der von v. Baeyer[6]) zur Ueberführung des Succinylobernsteinsäureesters in p-Diketohexamethylen benutzten Methode. Die Verseifung des 1, 2-Diketopentamethylendicarbonsäureesters verläuft ganz analog der von Fittig, Daimler und Keller[7]) beschriebenen Ueberführung des Ketipinsäureesters in Diacetyl. Das auf solche Weise

---

[1]) Ber. **26**, 513. — [2]) Ber. **22**, 1238. — [3]) Ber. **26**, 517. — [4]) Ber. **30**, 1470. — [5]) Ber. **27**, 955. — [6]) Ann. Chem. **278**, 91. — [7]) JB. f. 1888, S. 1874 ff.

gewonnene *1,2-Diketopentamethylen*, $C_5H_6O_2$, bildet eine wasserhelle, unter 20 mm Druck bei 105° siedende Flüssigkeit, welche zu einer fast farblosen Krystallmasse vom Schmelzp. 55° erstarrt. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer löslich. In seinen physikalischen Eigenschaften ist es von den 1,2-Diketonen der Fettreihe völlig verschieden. Mit diesen, sämmtlich intensiv gelb gefärbte, nicht erstarrende, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Oele von stechendem Geruch darstellenden Körpern hat es fast nur die aufserordentliche Leichtlöslichkeit in Wasser gemein und verhält sich zu ihnen, seinen physikalischen Eigenschaften nach, wie etwa das p-Diketohexamethylen zu seinen Isomeren in der Fettreihe, dem Acetonylaceton. Das chemische Verhalten des 1,2-Diketopentamethylens entspricht dagegen ganz demjenigen der 1,2-Diketone der Fettreihe. Wie diese ist es gegen Säuren äufserst beständig, wird aber durch Alkalien sofort unter intensiver Braunfärbung verändert, die wohl auf Bildung eines chinogenartigen Körpers beruht. Mit Hydroxylamin liefert das 1,2-Diketopentamethylen ein farbloses, unter Zersetzung bei ca. 210° schmelzendes, in den organischen Lösungsmitteln schwer lösliches *Dioxim*. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung giebt es ein *Osazon*, $C_{17}H_{18}N_4$, welches als anfangs gelber und dann dunkelvioletter Niederschlag ausfällt und, aus Alkohol krystallisirt, in permanganatähnlichen, zu einem bräunlichen Pulver zerreibbaren, bei 146° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Bei der Einwirkung von Anilin auf das Diketon in wässerig-alkoholischer, essigsaurer Lösung entsteht ein bei 111° schmelzendes *Monoanil*, $C_{11}H_{11}NO$. Brom verwandelt das Diketon in Schwefelkohlenstofflösung in ein *Tribromdiketopentamethylen*, $C_5H_3O_2Br_3$, welches aus der Lösung in Petroläther in schönen, bei 155° schmelzenden Krystallnadeln ausfällt. Endlich wurde auch noch die Bildung eines *Chinoxalins* mit o-Toluylendiamin constatirt. Hieran anschliefsend bemerkte Verfasser noch, dafs er die früher von ihm [1]) bei dem Adipinsäureester ausgeführte Ringschliefsung zu dem β-Ketopentamethylencarbonsäureester auf die β-Methyladipinsäure übertragen hat, und er dadurch zu dem Methyl-β-ketopentamethylensäureester gelangt ist, von welchem aus, durch Einführung der i-Butylgruppe und Abspaltung der Carbäthoxylgruppe, versucht werden soll, zu einem Isomeren des Menthons mit fünfgliedrigem Kohlenstoffring zu gelangen. *Wt.*

[1]) Ber. **26**, 102.

Ph. Barbier u. G. Leser. Ueber das Acetylmethylheptenon. Methyl-2-nonen-2-dion-6-8 [1]). — Das Methylheptenon vereinigt sich leicht mit Essigäther in Gegenwart von Natrium zu dem ungesättigten Diketon, Acetylmethylheptenon. Die Verfasser beschreiben die Darstellung, Eigenschaften und einige Derivate dieses Körpers. Zu einer Mischung von 500 g Essigäther und 250 g natürlichem Methylheptenon giebt man auf einmal 46 g Natrium. Die alsbald eintretende Reaction ist sehr heftig, man verbindet deshalb zweckmäfsig die Flasche mit einem Rückflufskühler. Wenn sich die Masse beruhigt hat, erhitzt man noch auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung des Natriums, dann giefst man das Product noch heifs in 200 g 50 proc. Essigsäure, fügt 200 g Wasser hinzu und trennt dann die beiden Schichten. Der specifisch leichtere Theil wurde rectificirt, anfangs zur Entfernung von Alkohol und Essigäther unter gewöhnlichem Druck, später im Vacuum. Die bei 110 bis 130° unter 15 mm Druck destillirenden Antheile wurden mit einer lauwarmen Mischung von Natriumacetat und Kupfersulfat, im Verhältnifs von 250 g Rohproduct zu 1 kg Natriumacetat und 1 kg Kupfersulfat, einige Minuten kräftig geschüttelt und auf dem Wasserbade erhitzt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein blafsblaues, krystallinisches Pulver dar, Schmelzp. 132 bis 133°. Durch Zersetzung des Kupfersalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man reines *Acetylmethylheptenon*, das unter 15 mm Druck bei 114 bis 115° und unter gewöhnlichem Druck bei 223 bis 224° siedet, wobei geringe Zersetzung eintritt. Das Diketon ist eine farblose Flüssigkeit von starkem aromatischem Geruch, specifisches Gewicht bei $0^0 = 0{,}954$. Die Ausbeute ist genügend, doch nicht der Theorie entsprechend. Die Constitution der Verbindung drücken die Verfasser durch folgende Formel aus: $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2CO.CH_2.COCH_3$. *Einwirkung von Hydroxylamin.* Eine alkoholische Lösung von Acetylmethylheptenon wird mit 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Soda eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann wird mit Wasser gefällt und das Product im Vacuum destillirt. Das Destillat enthält das *Oxazol* und der Rückstand das *Dioxim* des Acetylmethylheptenons. Das Oxazol,

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.C.CH{=}C.CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad N\text{———}O \quad ,$$

siedet bei 118 bis 119° unter 14 mm Druck, das Dioxim krystallisirt aus Benzol in farblosen Krystallen, Schmelzp. 109 bis 110°.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 748—751.

Einwirkung von Phenylhydrazin. Eine Lösung von 1 Mol. Phenylhydrazin in 80 proc. Essigsäure wurde mit der entsprechenden Menge Acetylmethylheptenon auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt. Das auf Zusatz von Wasser abgeschiedene Oel siedet bei 182° unter 8 mm Druck und hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_2$. *Einwirkung von Monochloressigäther* auf Natriumacetylmethylheptenon. Wenn man die alkoholische Lösung des Natriumacetylmethylheptenons mit Monochloressigäther in molekularen Verhältnissen einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so kann man aus dem Reactionsproducte drei verschiedene Säureester isoliren. *Ester A* siedet bei 182 bis 184° bei gewöhnlichem Atmosphärendruck und stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar, spec. Gew. $D_0 = 0{,}928$. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht die Säure $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.COOH$, die eine farblose, önanthylsäureähnlich riechende Flüssigkeit ist und bei 216 bis 218° siedet. *Ester B* ist Lävulinsäureester. *Ester C* ist unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung nicht destillirbar, Siedep. 152 bis 154° unter 14 mm Druck, spec. Gew. $D_0 = 0{,}988$. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht die Säure $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH$, die aus Ligroin in schönen weifsen Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 57°. Das *Hydrazon* dieses Ketonsäureäthers schmilzt bei 93° und siedet gegen 235 bis 240° unter 15 mm Druck. *Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumacetylmethylheptenon.* Hierbei entsteht das *Aethylacetylmethylheptenon*, Siedep. 133 bis 135° unter 15 mm Druck. Andere Derivate des Acetylmethylheptenons, besonders die, welche man durch Einwirkung von Schwefelsäure erhält, werden die Verfasser in einer späteren Mittheilung beschreiben. *Kb.*

Th. Zincke und A. Rohde[1]) berichteten im Anschlufs an die frühere Untersuchung von Zincke und Küster[2]) über die *Einwirkung von Ammoniak auf das Hexachlorketo-R-penten vom Schmelzp. 28°.* Sie erhielten durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf das Hexachlorketo-R-penten in Benzollösung unter Kühlung, nachdem nach zwölfstündigem Stehen der ausgeschiedene Salmiak abfiltrirt, dieser mit Aether gut nachgewaschen, der Aether und das Benzol abdestillirt und der Rückstand aus heifsem Benzol oder auch aus Aether-Benzin umkrystallisirt war, das *Amidopentachlorketo-R-penten*, $C_5Cl_5O(NH_2)$ resp. $C_5Cl_5(OH)NH$, in farblosen, rhombischen Blättchen (aus Benzol), oder in grofsen,

[1]) Ann. Chem. **299**, 367. — [2]) JB. f. 1890, S. 1181 ff.; siehe auch Ann. Chem. **296**, 138.

anscheinend rhomboëdrischen Krystallen (aus Aether-Benzin). Die so gewonnene Verbindung schmilzt bei 118°, wird sie dagegen aus heifsem Wasser, heifser verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure krystallisirt, so erhält man sie in langen, farblosen, bei 127° schmelzenden Nadeln, welche beim Umkrystallisiren aus Benzol wieder rhombische, bei 118° schmelzende Blättchen liefern. In Alkohol und Aether ist das Amid leicht, in Benzol weniger leicht, in Benzin schwer löslich. Aufser von Chlor, welches sich addirt, und von Zinnchlorür, welches es zu der Verbindung $C_5Cl_2O_2H_2$ reducirt, wird das Amid von anderen Reagentien nur schwer angegriffen. Salzsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, concentrirte Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid sind ohne Einwirkung auf dasselbe. Durch Alkali wird das Amid unter Verbreitung eines intensiven Isonitrilgeruches zunächst ohne Veränderung gelöst, in der Wärme oder bei längerem Stehen tritt aber weitgehende Zersetzung unter Bräunung der Flüssigkeit ein. Wird das Amidopentochlorketo-R-penten in Eisessiglösung (10 Thle.) mit Chlor gesättigt, und diese Lösung nun zehn bis zwölf Stunden verschlossen stehen gelassen, so fällt aus derselben *Amidoheptachlorketo-R-pentylen*, $C_5Cl_7ONH_2$, aus, welches aus Benzin krystallisirt in stark glänzenden, gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen von monoklinem Habitus erhalten wird. Es besitzt nur schwachen, aber doch charakteristischen, an den Geruch der gechlorten Ketopentene erinnernden Geruch, löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schmilzt bei 72° und siedet unter 30 bis 33 mm Druck unzersetzt bei 165°. Aus diesem Heptachlorid Salzsäure abzuspalten und es in ein Imid überzuführen, gelang nicht. Von concentrirter Schwefelsäure wird es auch in der Wärme nicht angegriffen; in wässerigem Alkali ist es unlöslich, beim Kochen damit tritt sehr langsam Einwirkung unter Bräunung der Flüssigkeit ein. Durch alkoholisches Kali wird es rasch unter Abscheidung von Chlorkalium zersetzt. Durch Zinnchlorür wird es in die auch aus dem Pentachlorderivat entstehende Verbindung $C_5Cl_2O_2H_2$ übergeführt. Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf das Heptachlorid. Wird das Amidopentachlorketo-R-penten oder das Amidoheptachlorketo-R-pentylen (1 Thl.) mit Wasser (10 Thln.) und einer frisch bereiteten Lösung von Zinn (1 Thl.) und concentrirter Salzsäure (3 Thln.) so lange gekocht, bis alles in Lösung gegangen, so fällt beim Erkalten aus der Lösung *Dichlordiketo-R-penten (Dichloroxyketo-R-pentin)*, $C_5Cl_2O_2H_2$, aus, welches aus Benzol in dicken, meist etwas gelblichen Blättchen von anscheinend rhombischem Habitus krystallisirt. Bei langsamem Ver-

dunsten der Benzollösung erhält man gut ausgebildete, monokline Tafeln. Das Dichlordiketo-R-penten ist in Aether, Wasser und Eisessig schwer, in Alkohol leichter löslich, schmilzt bei 162° und sublimirt sehr leicht in grofsen, glänzenden Blättchen. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, beim längeren Kochen mit Wasser wird es zersetzt. Von Säuren und von Oxydationsmitteln wird es nicht angegriffen, beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht keine Acetylverbindung. Alkali löst das Dichlordiketo-R-penten mit tiefrother Farbe, welche bald in ein schmutziges Braun übergeht; Säuren fällen aus dieser Lösung braune, amorphe Flocken aus. Leitet man Chlor in das in 10 Thln. Eisessig vertheilte Dichlordiketo-R-penten ein, so erhält man *Hexachlor-m-diketo-R-pentylen*, $C_5Cl_6O_2$, in dicken, farblosen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslichen, bei 70° schmelzenden, einen intensiven, an Campher und Chinon erinnernden Geruch besitzenden, leicht flüchtigen Krystallen. Dieses Hexachlor-m-diketo-R-pentylen wird durch Zinnchlorür leicht reducirt, aber nicht zu dem Tetrachlordiketon, $C_5Cl_4O_2$, wie man erwarten sollte, sondern wieder zu dem Dichlordiketo-R-penten, $C_5Cl_2O_2H_2$. Alkali spaltet das Hexachlor-m-diketo-R-pentylen in Dichloressigsäure, welche aber nicht isolirt werden konnte und in Trichloracrylsäure, welche in farblosen, bei 74 bis 75° schmelzenden Prismen und Tafeln gewonnen wurde. Durch Behandeln mit Ammoniakgas in Benzollösung unter Kühlung wird das Hexachlor-m-diketo-R-pentylen in das *Amid der Dichloracetyltetrachlorpropionsäure*, $C_5Cl_6O_2NH_3$=CCl_2H–CO–CCl_2–CCl_2–CONH_2, übergeführt, welches aus Salpetersäure in grofsen, prismatischen Krystallen, aus Wasser oder Benzol in feinen, farblosen Nadeln oder kleinen, rhomboëdrischen Krystallen vom Schmelzp. 155 bis 156° erhalten wird. In Alkalien löst sich das Amid ohne Veränderung; von concentrirter Salzsäure wird es bei 150° unter Bildung einer flüssigen Säure und eines indifferenten Körpers angegriffen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure spaltet das Amid Salzsäure ab unter gleichzeitiger Bildung von harzigen Producten; ob gleichzeitig ein Imid entsteht, konnte nicht sicher entschieden werden. Zinnchlorür entzieht dem Amid 2 At. Chlor und es entsteht hierbei das *Amid der Dichloracetyldichloracrylsäure*, $C_5Cl_4O_2NH_3$=CCl_2H–CO–CCl=CCl–CONH_2, vom Schmelzp. 190°, welches mit dem von Zincke u. Rabinowitsch[1]) beschriebenen Amid völlig identisch gefunden wurde. Beim Er-

[1]) JB. f. 1891, S. 1372 ff.

wärmen mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt dieses Amid der Dichloracetyldichloracrylsäure sich in das aus Alkohol in weifsen, bei 203° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Imid*, C_5Cl_4ONH, welches durch Lösen in Natronlauge in das in stark glänzenden Krystallen sich ausscheidende, charakteristische Natriumsalz [1]) übergeführt wird. *Wt.*

F. Bergmann und Br. Franke. Ueber die Einwirkung von Chlor auf o-Amido-p-kresol und o-Toluylendiamin: 1-Methylpentachlor-3,4-diketo-R-hexen und Umwandlungsproducte [2]). — Zur Darstellung des *1-Methylpentachlor-3,4-diketo-R-hexenhydrates*, $C_6Cl_5(CH_3)O_2 . 2H_2O$, wurden 20 g salzsaures as. o-Toluylendiamin in einem Gemisch von 140 g Eisessig und 20 g concentrirter Salzsäure suspendirt und während mehrerer Stunden ein kräftiger Chlorstrom durchgeleitet, bis die Farbe der Flüssigkeit hellgelb ist. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit vom Chlorammon abgesaugt, im Vacuum der gröfste Theil der Essigsäure verdampft und der Rückstand mit wenig Wasser versetzt. Die allmählich sich abscheidenden Krystalle des Hexenhydrates werden mit 50 proc. Eisessig gewaschen. Die Ausbeute an Diketon beträgt 75 Proc. der berechneten. m-Amido-p-kresol eignet sich zur Darstellung des Ketochlorids nur in völlig reinem Zustande, weil anderenfalls reichliche Mengen von flüssigen Nebenproducten entstehen. Das Ketochlorid ist in Eisessig, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Benzin. Schmelzp. 90°. Die Verbindung enthält, aus Benzol krystallisirt, 2 Mol. Krystallwasser, das zwar über concentrirte Schwefelsäure verloren geht, aber beim Stehen an feuchter Luft wieder aufgenommen wird. Die wasserfreie Verbindung bleibt als hellrothes Oel zurück. Aus dem Methylpentachlordiketo-R-hexenhydrat entsteht durch Reduction mit Zinnchlorür in eisessigsaurer Lösung das *1-2-5-6-Methyltrichlorbrenzcatechin*, das durch Zugeben von concentrirter Salzsäure zur Lösung ausfällt. Es bildet weifse Nadeln, Schmelzp. 179 bis 180°. Die *Acetverbindung*, $C_6(CH_3) . Cl_3 . (OCH_3CO)_2$, stellt farblose Täfelchen dar, Schmelzp. 161°. Das Methyltrichlorbrenzcatechin wird beim Eintragen in ein Gemisch aus gleichen Theilen Eisessig und Salpetersäure, 1,4 spec. Gew., zu dem *1-2-5-6-Methyltrichlor-o-benzochinon* oxydirt. Dasselbe ist sehr leicht löslich, ausgenommen in Wasser, und schmilzt bei 103°. Das Hexenhydrat erleidet bei der Behandlung mit

[1]) Siehe Th. Zincke und O. Fuchs, JB. f. 1893, S. 846. — [2]) Ann. Chem. **296**, 159—179.

Soda eine Spaltung in *Methylpentachlor-R-pentenoxycarbonsäure*, $C_5Cl_5.(CH_3).OH.COOH$, ($CH_3:OH = 1:3$), und einen *indifferenten Körper*, $C_{12}H_6Cl_6O_2$, der als Hauptproduct dabei entsteht. Die Säure bildet schneeweifse Nadeln, Schmelzp. 99,5°, ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heifsem Aether, schwerer in Benzol, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser und läfst sich sehr leicht mit Soda, Natriumacetat oder auch mit Wasser quantitativ in die indifferente Verbindung verwandeln. Die *Acetverbindung* der Säure bildet weifse Krystallnadeln und schmilzt bei 161°. Chromsäure oxydirt die Säure zu *α-Methylpentachlorketo-R-penten*, $C_5Cl_5(CH_3).O$ ($CH_3:O = 1:3$). Die beiden bis jetzt bekannten Ketochloride dieser Zusammensetzung unterscheidet Verfasser als α- und β-Keton. Das *α-Keton* entsteht aus der oben angeführten Oxycarbonsäure durch Oxydation mit Chromsäure, wobei sich als Nebenproduct Methyltetrachlorbutincarbonsäure bildet, und ist ein hellgelbes Oel von charakteristischem Geruch, Siedepunkt bei 35 mm Druck 160 bis 165°. Es reagirt mit Ammoniak unter Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_5Cl_4.NH_2.CH_3.O$, Schmelzp. 137°. Das *β-Keton* entsteht bei der Einwirkung von Chlorkalk auf das ursprüngliche Diketochlorid, wobei sich als Nebenproduct auch das flüssige α-Keton und eine bei 180° sublimirende Säure bildet. Es stellt, aus Benzin krystallisirt, grofse Krystalle dar vom Schmelzp. 92°, die sehr leicht löslich sind, ausgenommen in Wasser. Ammoniakgas wirkt auf die ätherische Lösung des β-Ketons nicht ein. Unterschied vom α-Keton. Natronlauge zersetzt es bei Wasserbadtemperatur. Ueberschüssiges Phenylhydrazin wirkt ein unter Bildung der in dunkelrothen Nadeln oder Blättchen krystallisirenden Verbindung $C_5Cl(N_2H_2.C_6H_5)_2.CH_3.O$, Schmelzp. 200°. Mit Cyankalium liefert das β-Keton ein Additionsproduct, das auf Zusatz von Salzsäure in das *β-Methylpentachlor-R-pentenoxycyanid*, $\beta.C_5Cl_5(NH_3).OH.CN$, übergeht. Dasselbe schmilzt bei 110° unter Abspaltung von Cyanwasserstoff. *α-Methyltetrachlorbutincarbonsäure*, $C_4Cl_4.CH_3.COOH$, wird als Nebenproduct bei der Darstellung des flüssigen α-Ketons oder durch Einwirkung von Natronlauge auf das α-Keton gewonnen. Die Säure ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in kaltem Benzol und Eisessig und sehr schwer in kaltem Benzin. Sie stellt farblose, compacte Krystalle dar, Schmelzp. 146°. Der *Methylester* ist ein farbloses, schwach riechendes Oel. Durch Behandlung mit Natriumamalgam geht die Säure in *α-Methylbutylencarbonsäure*, $C_4H_6.CH_3.COOH$, über. Letztere Verbindung ist flüssig, farblos und besitzt den charak-

teristischen Fettsäuregeruch; sie addirt in Chloroformlösung 1 Mol. Brom. Das *Dibromid* krystallisirt aus Petroläther in vierseitigen Prismen, Schmelzp. 104 bis 105°. Die Butylencarbonsäure geht bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure [1]) in das Lacton der *Methyloxyvaleriansäure* über. Dasselbe ist flüssig und siedet bei 205¼ bis 205¾°. Die *indifferente Verbindung* $C_{10}.Cl_6.(CH_3)_2.O_2$ wird erhalten aus der Pentachloroxycarbonsäure bei der Behandlung mit Wasser oder Natriumacetat, deshalb entsteht sie auch immer als Nebenproduct bei der Darstellung der Oxycarbonsäure. $2C_5Cl_5(CH_3).OH.COOH = C_{10}Cl_6(CH_3)_2.O_2 + 4HCl + 2CO_2$. Die Verbindung ist in kaltem Benzol oder Eisessig nicht leicht löslich, in Benzin fast gar nicht, und krystallisirt aus Eisessig in kleinen farblosen Krystallen vom Schmelzp. 182°. Bei der Behandlung mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohre bei 150° findet ein Ersatz eines Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome statt unter Bildung der Verbindung $C_{12}H_6Cl_8O$, einer wachsweichen Masse, die bei 245 bis 247° im geschlossenen Rohre schmilzt, im offenen Rohre aber zuvor schon sublimirt. Neben der indifferenten Substanz ist bei der Darstellung derselben noch eine *Säure* von der Zusammensetzung $C_5.Cl_2.CH_3.O_2.COOH$ gewonnen worden, die aus verdünntem Alkohol in feinen, weifsen, kurzen Nadeln krystallisirt und bei 218° unscharf schmilzt. Das *Baryumsalz* bildet kleine, seidenartige Nadeln und der *Methylester*, der durch Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung der Säure mit etwas concentrirter Schwefelsäure erhalten wurde, perlmutterglänzende, dicke Nadeln, Schmelzp. 94,5°. Die Säure erleidet beim Erwärmen mit Barytwasser einen Verlust von Kohlensäure unter Bildung einer neuen Säure. Phosphorpentachlorid wirkt auf die Säure bei 160° nicht ein. Verfasser vermuthet in der Säure $C_5.Cl_2.CH_3.O_2.COOH$ noch eine R-Pentenverbindung, die aber bei der Einwirkung von Barytwasser eine Ringspaltung erfährt. *Kb.*

W. Prenntzell. Ueber die Einwirkung von Chlor auf Trichlor-o-diamidotoluol: 1-Methyl-2-3-diketopentachlor-R-hexen und Umwandlungsproducte [2]). — Als Ausgangsmaterial diente 1-4-5-6-Trichlortoluol, CH_3=1, das nach den Angaben von Seelig [3]) durch Einwirkung von Chlor auf mit Eis gekühltes Toluol dargestellt wurde. Das Product ist dann mit einer Mischung von 2 Thln. rauchender Schwefelsäure, 1,9 spec. Gew., 3 Thln. rauchender

[1]) Vgl. Fittig, Ber. **27**, 3364. — [2]) Ann. Chem. **296**, 180—198. — [3]) JB. f. 1885, S. 743.

Salpetersäure, 1,5 spec. Gew., und 1 Thl. roher Schwefelsäure in eine Dinitroverbindung und letztere durch Reduction mit Zinnchlorür in das *1-2-3-4-5-6-Diamidotrichlortoluol*, $C_6CH_3.(NH_2)_2.Cl_3$, übergeführt worden. Die Base scheidet sich aus der Reactionsflüssigkeit nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser in Form von weifsen Blättchen ab. Dieselbe kann aus salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol, weil sie keine Neigung zur Bildung eines Chlorhydrates zeigt, umkrystallisirt werden und stellt dann lange, weifse, meist etwas gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 197 bis 203° dar. Dieses Trichlor-o-Diamin diente nun zur Darstellung des *1-Methyl-2-3-diketopentachlor-R-hexenhydrates*, $C_6Cl_5(CH_3).O_2.2H_2O$. Zu diesem Zwecke wurde das Diamin in einem Gemenge von Eisessig und concentrirter Salzsäure vertheilt, die Mischung in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt und dann in dieselbe ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hatte. Nach einigen Stunden wurde nach Trennung vom Chlorammon der Eisessig abdestillirt, der Rückstand mit Benzol und etwas Benzin aufgenommen und hierauf die gelben Krystalle des Ketochlorids abgesaugt. Das Product ist dem vorstehend beschriebenen Isomeren ähnlich, Schmelzp. 86 bis 88°. Löst man das Ketochlorid in heifsem Eisessig und erhitzt mit Zinnchlorür, so wird es zu *1-4-5-6-Methyltrichlorbrenzcatechin*, $C_6.CH_3.(OH)_2.Cl_3$, reducirt, das sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure nach dem Erkalten in langen, weifsen Nadeln abscheidet. Es löst sich nur schwer in salzsäurehaltigem Wasser, färbt sich an der Luft röthlich und schmilzt bei 160 bis 168°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Die *Acetylverbindung*, $C_6.CH_3.Cl_3.(O.C_2H_3O)_2$, bildet farblose Blättchen, Schmelzp. 165°. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird das Brenzcatechinderivat in das *1-4-5-6-Methyltrichlor-o-benzochinon* übergeführt, das bei 98° schmilzt und sich in allen Lösungsmitteln sehr leicht löst. Zinnchlorür verwandelt es wieder in das Brenzcatechinderivat zurück. Das Verhalten gegen Alkalien entspricht dem der o-Chinone. Das Ketochlorid zeigt gegen Sodalösung ein anderes Verhalten als das vorstehend beschriebene Isomere und das Ketochlorid, $C_6Cl_6O_2$, insofern als es sowohl in die zugehörige Pentenoxycarbonsäure als auch in den entsprechenden indifferenten Körper verwandelt werden kann, während aus dem isomeren Ketochlorid mit Leichtigkeit nur die indifferente Verbindung entsteht und das Ketochlorid, $C_6Cl_6O_2$, nur eine Pentencarbonsäure liefert. *Methylpentachlor-R-pentenoxycarbonsäure*, $C_5.Cl_5.CH_3.OH.COOH$, ($CH_3:OH = 1:2$), erhält man,

wenn das gepulverte Ketochlorid mit einer nicht sehr grofsen Menge einer 10 proc. Sodalösung so lange zerrieben wird, bis die Lösung nahezu neutral ist, und dann in mit Eis gemischte Salzsäure filtrirt wird. Die abgeschiedene Säure wird zur Reinigung in kaltem Benzol gelöst und die Lösung mit Benzin gemischt; aus der Mischung krystallisirt die Säure in kleinen, durchsichtigen Krystallen aus, Schmelzp. 90°. Die *Acetverbindung* schmilzt bei 160° unter Gasentwickelung. Analog dem vorhergehenden, isomeren Ketochlorid läfst sich auch das 1-Methyl-2-3-diketopentachlor-R-hexen in zwei isomere Ketone, *das α- und β-1-Methylpentachlor-2-keto-R-penten*, $C_5.Cl_5.CH_3.O$, ($CH_3:O = 1:2$), verwandeln. Das α-Keton entsteht aus der Oxycarbonsäure durch Oxydation mit Chromsäure und ist flüssig. Siedepunkt bei 40 bis 45 mm Druck 155 bis 156°. Mit Ammoniak scheint ein Amid zu entstehen, das aber nicht isolirt werden konnte. Das *Anilid*, $C_5.Cl_4.NH.C_6H_5.CH_3.O$, durch Erwärmen mit Anilin in alkoholischer Lösung erhalten, bildet weifse Nädelchen, Schmelzp. 195°. Mit Phenylhydrazin entsteht eine hellrothe, kleine Nadeln darstellende Verbindung, $C_5Cl.CH_3.(N_2.H.C_6H_5)_2.O$, die als Pyrazolidon angesprochen wird, Schmelzp. 202°. Das β-Keton wird aus dem Diketochlorid durch Einwirkung von Chlorkalklösung erhalten. Aus dem Reactionsproduct werden nach dem Ansäuern mit Salzsäure die beiden Ketone mit Wasserdampf destillirt und hierauf durch Abkühlen auf 0° von einander getrennt, wobei das β-Keton in weifsen Krystallen ausfällt, die nach dem Abpressen aus Aether-Benzin umkrystallisirt werden. Es bildet grofse, weifse Krystalle, Schmelzp. 91°. Mit Phenylhydrazin entsteht eine Verbindung, die derjenigen, welche aus dem α-Keton entsteht, ähnlich ist und tiefrothe Blättchen bildet, Schmelzp. 197°. Das α-Keton wird durch Natronlauge in die *β-Methyltetrachlorbutincarbonsäure*, β-$C_4Cl_4.CH_3.COOH$, übergeführt, die sich von der im vorausgehenden Referat erwähnten α-Säure nur durch die Stellung der Methylgruppe unterscheidet. Die Säure krystallisirt aus Benzin in dicken, klaren Prismen, Schmelzp. 145°. Das *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammonsalz* ist in Wasser leicht löslich. Das *Silbersalz* bildet weifse, lichtempfindliche, aus Alkohol krystallisirbare Nadeln; das *Baryumsalz* krystallisirt aus Aether-Alkohol in weifsen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind; der *Methylester* ist flüssig und besitzt angenehmen Geruch. Mit Natriumamalgam entsteht aus der Säure die *β-Methylbutylencarbonsäure*, $C_4H_6.CH_3.COOH$, welche flüssig ist und bei 204° siedet. Brom wird unter Bildung eines

öligen Additionsproductes aufgenommen. Die Salze sind nicht besonders charakteristisch. Aus der Oxycarbonsäure, wie aus dem Ketochlorid, kann durch die Einwirkung von Sodalösung eine *indifferente Verbindung*, $C_{10}.Cl_6.(CH_3)_2.O_2$, erhalten werden. Das Ketochlorid wird mit reichlich 10 proc. Sodalösung zerrieben, dann sofort filtrirt und mit Essigsäure schwach angesäuert. Nach einiger Zeit fällt die Verbindung aus, die nach dem Abfiltriren aus Aether-Benzin umkrystallisirt wird. Aus der wässerigen Mutterlauge kann mit Aether eine Säure, wahrscheinlich $C_7.H_4.Cl_2.O_4$, extrahirt werden. Die indifferente Verbindung stellt kleine, farblose Krystallnadeln vom Schmelzp. 175° dar. Die gleiche Verbindung entsteht auch aus dem flüssigen α-Keton, dem 1-Methylpentachlor-2-keto-R-penten, durch Reduction mit Zinnchlorür. *Kb.*

Br. Franke. Ueber die Einwirkung von Chlor auf m-o-Amidooxy-m-xylol und o-Diamido-m-xylol: 1-3-Dimethyl-4-5-diketotetrachlor-R-hexen und Umwandlungsproducte [1]). — Als Ausgangsmaterial diente asymmetrisches m-Xylidin, das zunächst auf bekannte Weise in das Xylenol, dann in das Nitroxylenol und hierauf durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das m-o-Amidooxy-m-xylol übergeführt wurde. Letztere Substanz stellt nach der Krystallisation aus Benzol, in dem es nicht gerade leicht löslich ist, schwach braun gefärbte Blättchen dar von prachtvollem Perlmutterglanz, Schmelzp. 133 bis 134°. 100 g des salzsauren Salzes dieses m-o-Amidooxy-m-xylols werden in der siebenfachen Menge Eisessig und 10 g Wasser suspendirt. In diese Mischung wird dann bis zur vollständigen Lösung ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Statt des Amidooxyxylols kann auch das salzsaure o-Diamido-m-Xylol [2]) verwendet werden, von demselben werden 50 g in der zehnfachen Menge Eisessig und 50 g concentrirte Salzsäure suspendirt. In diese Mischung wird Chlor eingeleitet, bis die Farbe der Flüssigkeit hellgelb geworden ist. Nach Trennung von ausgeschiedenem Salmiak wird der Eisessig verdampft und der Rückstand mit wenig Wasser übergossen, das die Krystallisation des Productes befördert. Die Substanz wird, wenn nöthig, abgepreſst, dann in Aether gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volumen Benzin, dem zweckmäſsig etwas Wasser beigefügt wird, gemischt. Hieraus krystallisirt das entstandene *1-3-Dimethyltetrachlor-4-5-diketo-R-hexenhydrat*, $C_6.Cl_4.(CH_3)_2.O_2.2H_2O$, in farblosen, klaren Prismen aus, vom Schmelzp. 63°, das in trockener Luft unter Verlust des Krystallwassers in das wasser-

[1]) Ann. Chem. **296**, 198—215. — [2]) JB. f. 1876, S. 707.

freie, hellgelbe, flüssige Diketon übergeht. Wenn das Hydrat mit der zehnfachen Menge Methylalkohol anderthalb Stunden gekocht und nach dem Verdunsten des gröfsten Theiles des Alkohols in Wasser gegossen wird, so erhält man ein Additionsproduct,

$$C_6Cl_4 . (CH_3)_2O{<}^{OH}_{OCH_3},$$

das nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol oder Benzin bei 118 bis 120° schmilzt und durch Erhitzen mit Salzsäure wieder in das Diketon übergeht. Durch Reduction entsteht aus dem Diketon das *1-3-Dimethyl-2-6-dichlorbrenzcatechin*. Dasselbe ist mit Wasserdampf flüchtig und krystallisirt am besten aus heifsem Benzin, Schmelzp. 149°. Die *Acetylverbindung* bildet kleine Kryställchen, die bei 161° schmelzen. Chlor verwandelt das Brenzcatechinderivat wieder in das Hexenhydrat. Salpetersäure oxydirt es zu *1-3-Dimethyl-2-6-dichlor-o-chinon*, einem dunkelrothen, krystallinischen Pulver, Schmelzp. 108°. Bei der Behandlung des Hexenhydrates mit Chlorkalklösung entstehen die beiden *Dimethyltetrachlorketo-R-pentene*, die am besten durch Abkühlen in einer Kältemischung getrennt werden. Das β-Keton krystallisirt aus, während das α-Keton in den flüssigen Antheilen enthalten ist. Das β-Keton ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, schmilzt bei 60°, besitzt einen an Campher erinnernden Geruch und ist sehr leicht flüchtig. Mit Alkali, Kaliumcyanid oder Ammoniak entstanden keine charakteristischen Verbindungen. Das α-Keton konnte in reinem Zustande noch nicht erhalten werden. Wenn man dieses flüssige Keton mit 10 proc. Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles gelöst ist, so fällt aus der Lösung auf Zusatz von Salzsäure *die Dimethyltrichlorbutincarbonsäure*, $C_4Cl_3(CH_3)_2COOH$, aus. Dieselbe krystallisirt aus Benzin bei allmählichem Verdunsten in prächtigen, rhombischen Tafeln, Schmelzp. 112°. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam erhält man aus dieser Säure die *Dimethylbutencarbonsäure*, $C_4H_3(CH_3)_2COOH$. Letztere Säure bildet mit Brom ein Additionsproduct, beim Destilliren mit Wasserdampf ein Lacton, Schmelzp. 47 bis 48°. Bei der Einwirkung von Soda auf das Dimethyltetrachlor-o-diketo-R-hexenhydrat war die Bildung der Dimethyltetrachlor-α-oxy-R-pentensäure zu erwarten, es wurden jedoch nur deren Zersetzungsproducte erhalten: ein indifferenter Körper von der Zusammensetzung $C_{10} . Cl_4 . (CH_3)_4 . O_2$, und aufserdem in geringer Menge eine Säure $C_5Cl(CH_3)_2 . O_2 . COOH$.

$$2\,C_6Cl_4(CH_3)_2O_2 + 2H_2O = C_{10} . Cl_4 . (CH_3)_4 . O_2 + 2CO_2 + 4HCl$$
$$C_6Cl_4(CH_3)_2O_2 + 3H_2O = C_5 . Cl . (CH_3)_2 . O_2 . COOH + 3HCl.$$

Der indifferente Körper schmilzt bei 173°, krystallisirt bei allmählichem Verdunsten der alkoholischen, ätherischen oder benzolischen Lösungen in grofsen Krystallen und zeigt grofse Widerstandsfähigkeit gegen die verschiedenen Agentien, wie nascirenden Wasserstoff, Chromsäure, Chlor, $C_6H_5NH.NH_2$ etc. Die Säure $C_5.Cl.(CH_3)_2.O_2.COOH$ ist in kaltem Wasser, Benzol und Benzin schwer löslich und krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, weifsen Nädelchen, Schmelzp. 185°. Das *Ammon-* sowie das *Silbersalz* bilden ein krystallinisches Pulver. Der *Methylester*, aus der Säure, Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure hergestellt, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Benzin bei 81,5°. *Kb.*

Wyndham R. Dunstan u. Ernest Goulding. Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Aldoxime und Ketoxime[1]). — Wenn man Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim oder Acetophenonoxim in alkoholischer Lösung mit einem Alkyljodid oder Alkylbromid erhitzt, so entstehen Salze der Alkyloxime, worin das Alkyl an Stickstoff gebunden ist. Diese Verbindungen sind als Derivate der tautomeren oder Isoximidoformen der gewöhnlichen Aldoxime und Ketoxime aufzufassen, z. B.:

$$\begin{matrix} R.CH.N.CH_3 \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix}$$ Methylaldoxim und $$\begin{matrix} R_2:C.N.CH_3 \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix}$$ Methylketoxim.

Bei der Hydrolyse derselben wird der Aldehyd oder das Keton zurückgebildet und ein Salz eines β-alkylirten Hydroxylamins, z. B. $CH_3.NH.OH, HJ$, erzeugt. Die am Stickstoff alkylirten Aldoxime und Ketoxime der Fettreihe sind sehr unbeständig, so dafs es nicht gelang, die freien Basen zu isoliren. — Wenn man eine starke ätherische Lösung von *Formaldoxim* mit einem Ueberschufs von Methyljodid versetzt, so krystallisirt nach etwa zwölf Stunden ein Salz von der Zusammensetzung $(CH_2NOH)_3.CH_3J$ aus. Es bildet kleine, weifse Krystallrosetten und schmilzt unter Zersetzung gegen 102°. Nachdem Dunstan und Bossi[2]) gezeigt haben, dafs 3 Mol. Formaldehyd sich mit 1 Mol. Halogenwasserstoff zu krystallisirenden Salzen verbinden, mufs die Formel der Jodmethylverbindung $(CH_2:NOH)_2, CH_2N(CH_3)O.HJ$ geschrieben werden. Wenn die Verbindung in einem Luftstrome destillirt wird, so gehen 2 Mol. Formaldoxim über, und der Rückstand liefert beim Erwärmen mit Natronlauge Methylamin. Beim Kochen mit Wasser wird die Verbindung in Formaldehyd und ein Gemenge von Hydroxylamin und β-Methylhydroxylamin gespalten,

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 573—580. — [2]) Chem. News **69**, 199.

woraus durch Reduction 1 Mol. Methylamin auf 2 Mol. Ammoniak entstehen. Beim Erhitzen von Methylbromid mit Formaldoxim entsteht eine dem Jodid analoge Verbindung. — Beim Erwärmen von *Acetaldoxim* mit Methyljodid entsteht das Hydrojodid einer Base, welches bisher auch durch fractionirte Fällung aus alkoholischer Lösung mit Aether nur flüssig erhalten werden konnte. Das Salz giebt bei der Hydrolyse Aethylaldehyd und β-Methylhydroxylamin. Die Formel der Base mufs daher $CH_3.\overline{CH.N(CH_3).O}$ sein. Methylbromid und Aethyljodid erzeugen ähnliche Verbindungen. — Wenn *Acetoxim* in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschufs von Methyljodid erwärmt wird, so entsteht *Methylacetoximperjodid*, $(CH_3)_2CN(CH_3)O, HJ, J_2$. Dasselbe scheidet sich beim Eindampfen in rothen säulenförmigen Krystallen mit schönem grünem Glanze ab. Bei der Hydrolyse mit concentrirter Jodwasserstoffsäure spalten sie sich in Aceton und Methylhydroxylamin, das vollständig zu Methylamin reducirt wird. Weder das Hydrojodid noch die freie Basis konnten aus dem Perjodid isolirt werden. Aus den Mutterlaugen des Methylacetoximperjodids wurde *Methylammoniumjodid*, $CH_3.NH_3J$, erhalten, das aus einer Mischung von Aether oder Chloroform mit Alkohol in glänzenden, farblosen Blättern krystallisirt, bei 220° unter Bräunung schmilzt, nur wenig hygroskopisch ist und sich leicht in Wasser und Alkohol löst. — Beim Erhitzen von Acetoxim mit Methylbromid scheint Methylacetoximhydrobromid zu entstehen, konnte jedoch nicht isolirt werden. Mit Aethyljodid bildet sich ein *Aethylacetoximperjodid*, dessen ganzer Stickstoff beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Aethylamin übergeht. — Acetophenonoxim giebt beim Erhitzen mit Methyljodid und Alkohol *Methylacetophenonoximhydrojodid*, dessen Reindarstellung indessen nicht gelang. Bei der Hydrolyse spaltet sich die Verbindung in Acetophenon und ein β-Methylhydroxylaminsalz, das bei der Reduction mit Jodwasserstoff Methylamin erzeugt. Mit Aethyljodid konnte kein Aethylacetophenonoximhydrojodid erhalten werden. Durch Aether wird Aethylammoniumjodid aus der Reactionsmischung gefällt, welche aufserdem Acetophenon enthält. Es scheint also, dafs Aethylacetophenonoxim unbeständig ist und β-Aethylhydroxylamin erzeugt, das sich leicht zu Aethylamin reducirt. *O. H.*

Arthur W. Titherley. Ueber Derivate des Natriumamids[1]). — Durch Einwirkung von $NaNH_2$[2]) auf Acetoxim erhielt Ver-

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 460. — [2]) Vgl. diesen JB.: Metallorg. Verbind. der aromatischen Reihe.

fasser Natracetoxim, weifses feines Pulver, das sich mit Wasser zersetzt. *Mr.*

Arthur W. Titherley. Einwirkung der Alkalimetalle auf Ammoniak [1]). — Durch Einwirkung von Rubidamid [2]) auf Acetoxim entsteht unter Abspaltung von Ammoniak Rubidiumacetoxim nach der Gleichung $RbNH_2 + (CH_3)_2C{=}NOH = NH_3 + (CH_3)_2C{=}NORb$. Feines, weifses Pulver. *Mr.*

Giacomo Ponzio. Einwirkung des Stickstofftetroxydes auf Isonitrosoketone [3]). — Die aliphatischen Isonitroketone der Formel $R.CO.C{=}NOH.R'$ werden durch Stickstofftetroxyd in gewissem Sinne ebenso verändert, wie die Ketone bei der Oxydation mit Salpetersäure [4]). Es resultiren Diketone, Acyldinitrokohlenwasserstoffe und durch Zersetzung der letzteren Dinitrokohlenwasserstoffe und Fettsäuren in wechselnder Menge. Die Bildung der Acyldinitrokohlenwasserstoffe erfolgt nach der Gleichung: $2R.CO.C{=}NOH.R' + N_2O_4 = 2R.CO.C(N_2O_4).R' + N_2O + H_2O$. Diese Verbindungen werden durch Wasser nach folgender Gleichung zersetzt: $CH_3.C.(N_2O_4).CO.CH_2.CH.(CH_3)_2 + H_2O = CH_3CH.(N_2O_4) + COOH.CH_2.CH.(CH_3)_2$. Die aus den Isonitrosoderivaten des Diäthyl-, Aethylisopropyl- und Aethylisobutylketons erhaltenen Acyldinitrokohlenwasserstoffe sind feste, gut krystallisirende Substanzen. Isonitrosoaceton verhält sich gegen Stickstofftetroxyd indessen ganz anders. Man beobachtet bei der Reaction nicht die Entwickelung eines Gases, sondern die Bildung einer weifsen, viscosen Substanz, die sich auf Zusatz von Wasser nach kurzer Zeit freiwillig entzündet. Die Versuchsbedingungen bei der Einwirkung des Stickstofftetroxydes auf Isonitrosoketone sind folgende: Man löst das Isonitrosoketon in wasserfreiem Aether, kühlt in einer Kältemischung ab, und giebt die molekulare, ebenfalls in Aether gelöste Menge Stickstofftetroxyd zu. Die Flüssigkeit nimmt zunächst eine rothbraune, dann eine grüne Färbung an und es entwickelt sich ein Gas. Nachdem die Gasentwickelung beendet ist, läfst man die Masse einige Stunden stehen. Wenn dann die Farbe der Flüssigkeit in eine gelbe übergegangen ist, wäscht man die Lösung mit Wasser, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und destillirt den Aether ab. Das zurückbleibende Oel enthält Acyldinitrokohlenwasserstoff, Diketon, Dinitrokohlenwasserstoff und Fettsäure. *Isonitrosodiäthylketon.* Behandelt man

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 469. — [2]) Vgl. diesen JB.: Anorganischer Theil. — [3]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 271. — [4]) Vgl. diesen JB., S. 1430, Ref.: Fileti und Ponzio.

das mit N_2O_4 erhaltene Reactionsproduct mit Bicarbonatlösung, so geht in diese wässerige Lösung *Acetylpropionyl* und *Dinitroäthannatrium* über, während das *Propionyldinitroäthan* ungelöst bleibt. Das Diketon konnte mit Hülfe von Hydroxylaminchlorhydrat in Form seines aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirenden, bei 170 bis 171° schmelzenden Dioxims gewonnen werden. Das *Propionyldinitroäthan* wurde zunächst abgekühlt, dann abgepreſst und schliefslich aus niedrig siedendem Petroläther krystallisirt, Schmelzp. 43 bis 44°. Es bildet glänzende Blättchen, besitzt campherartigen Geruch und ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig. Mit Leichtigkeit wird es durch Wasser in Dinitroäthan und Propionsäure zerlegt. *Isonitrosoäthylisopropylketon*, $CH_3.C{=}NOH.CO.CH(CH_3)_2$, wurde nach der Methode von Claisen und Manasse[1]) dargestellt. Es schmilzt bei 93 bis 94° und ist mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Dieses Keton liefert das *Acetylisobutyryldioxim*, $CH_3.C{=}NOHC{=}NOH.CH.(CH_3)_2$, das aus Benzol in Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 155 bis 156°, und ferner mit Stickstofftetroxyd das *Isobutyryldinitroäthan*[2]), $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH(CH_3)_2$, das aus Schwefelkohlenstoff in glänzenden Blättchen krystallisirt, Schmelzp. 58°. *Isonitrosoäthylisobutylketon* entsteht aus Aethylisobutylketon mit Amylnitrit und bildet glänzende Nadeln, Schmelzp. 64 bis 65°. Es sind für diese Verbindungen zwei Constitutionsformeln möglich: I. $CH_3.C{=}NOH.CO.CH_2.CH.(CH_3)_2$, II. $CH_3.CH_2.CO.C{=}NOH.CH(CH_3)_2$. Da nun aus dem Isonitrosoketon das *Dioxim* des *Acetylisovaleryls*, Schmelzp. 171 bis 172°, sowie das *Osazon* dieses Diketons, Schmelzp. 115 bis 116°, entstehen, so ist die erste Formel als die richtige anzuerkennen. Erwärmt man 1 Mol. Isonitrosoketon mit 1 Mol. Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, so erhält man *β-α-Acetylisovalerylhydrazoxim*, $CH_3.C{=}NOH.C{=}NNH C_6H_5.CH_2.CH.(CH_3)_2$, das aus Alkohol in kleinen, fast farblosen Prismen krystallisirt, Schmelzp. 127 bis 128°. Dieses Hydrazoxim erleidet beim Kochen mit Salzsäure Zersetzung in *Isonitrosoäthylisobutylketon* und das *Hydrazon* des *Acetylisovaleryls*. Man kocht die alkoholische Lösung des Hydrazoxims mit rauchender Salzsäure, filtrirt nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Phenylhydrazinchlorhydrat ab, verjagt aus dem Filtrat den Alkohol und destillirt den Rest mit Wasserdampf. Das Isonitrosoketon ist leicht flüchtig, während das Hydrazon nicht flüchtig ist. Das

[1]) Ber. 22, 526; JB. f. 1889, S. 1517. — [2]) Vgl. Ref. Fileti u. Ponzio, dieser JB., S. 1430.

Hydrazon ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 94° und geht bei der Behandlung mit Phenylhydrazin in das bei 115 bis 116° schmelzende *Osazon* des Acetylisovaleryls über. Das Product der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Isonitrosoäthylisobutylketon ist ölig, dasselbe scheidet aber beim Stehen im kühlen Raume grofse Blätter von *Isovaleryldinitroäthan*[1]), $CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$, ab. Nach Trennung von den öligen Antheilen werden dieselben aus Petroläther krystallisirt, Schmelzp. 65 bis 66°. Kalilauge zersetzt die Verbindung in das Kaliumsalz des Dinitroäthans und der Isovaleriansäure. Die vom Isovaleryldinitroäthan abgegossenen öligen Antheile enthalten das Diketon Acetylisovaleryl und Dinitroäthan, ersteres wurde in Form seines Dioxims, Schmelzp. 171 bis 172°, abgeschieden, letzteres durch sein Kaliumsalz charakterisirt. *Isonitrosomethyläthylketon.* Das mit Stickstofftetroxyd erhaltene Reactionsproduct wird mit einer Lösung von Bicarbonat gewaschen. Diese Lösung nimmt Diacetyl und Dinitroäthan auf, während ein fast farbloses, schweres Oel zurückbleibt, das wahrscheinlich *Acetyldinitroäthan*, $CH_3 . C . (N_2O_4) . CO . CH_3$, ist, da es bei seiner Zersetzung in Dinitroäthan und Essigsäure zerfällt. *Kb.*

Gaetano Minunni. Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone von dem Typus R.CH:CH.CO.CH:CH.R[2]). — Verfasser hat[3]) eine Hypothese veröffentlicht, nach welcher die Isomerie der Oxime nicht nur durch sterische Verschiedenheit zu erklären sei, wie dies durch die von Hantzsch und Werner herrührenden Formeln

und

oder die von Meyer und Auwers vorgeschlagenen

und

geschieht. Nach seiner Anschauung können z. B. alle Ketoxime, welche die Kette X=C–C=N– enthalten, in zwei Modificationen existiren, indem die Bindung auftritt. Eine Stütze

[1]) Vgl. Ref.: Fileti u. Ponzio, dieser JB., S. 1430. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II, 263—276. — [3]) Daselbst 22, II, 191.

würde dieser Erklärungsversuch in der Existenz von Isomeren symmetrischer Oxime finden und die Auffindung solcher war der Zweck obiger Arbeit. Die Veröffentlichung derselben wurde veranlafst durch eine Publication Claus' über einen ähnlichen Gegenstand. Beweise für die Richtigkeit der angeführten Hypothese hat sie bis jetzt nicht ergeben. Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibenzalaceton, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$, ergab vier physikalisch und chemisch verschiedene Producte, von welchen jedoch nur eines die charakteristischen Eigenschaften der Oxime zeigte. Einer in weifsen, bei 142 bis 144° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Substanz von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}NO$ wird mit Vorbehalt die Formel

$$C_6H_5.CH:CH.\underset{\underset{N}{\|}}{C}.CH_2.\underset{\underset{O}{|}}{CH}.C_6H_5$$

also eines Derivates des Dehydroisooxalons zugeschrieben. Der Körper, der die Reactionen eines Oxims zeigte, schmilzt bei 164 bis 165° und konnte wegen Substanzmangels nicht analysirt werden. Ein anderer Körper, der in schweren, weifsen Prismen krystallisirt, schmilzt bei 200,5 bis 202° und hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{15}N_2O_2$. Seine Bildung wird so erklärt, dafs primär das Oxim des Dibenzalacetons entsteht, an welches sich noch 1 Mol. Hydroxylamin anlagert. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Difurfuralaceton, $C_4H_3O.CH:CH.CO.CH:CH.C_4H_3O$, wurde ein Körper isolirt und analysirt vom Schmelzp. 162 bis 164°, der wahrscheinlich ein ähnliches Additionsproduct darstellt. Das Oxim selbst zu isoliren, gelang nicht. *Mg.*

Gaetano Minunni. Einwirkung der Säurechloride auf die Hydrotetrazone. I. Ueber die Constitution des Dibenzaldiphenylhydrotetrazons und dessen Umwandlung in das Osazon des Benzils vom Schmelzp. 225° [1]). — Von der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Dibenzaldiphenylhydrotetrazon war schon in der an anderer Stelle referirten Arbeit „Ueber die Constitution des Dehydrobenzalphenylhydrazons" etc. die Rede und es wurde dort seine Unfähigkeit, ein Benzoylderivat zu bilden, als ein Beweis der Richtigkeit der angeführten Formel bezeichnet. Das Studium der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Tetrazon hat die Bestätigung der von Minunni schon früher [2]) ausgesprochenen Ansicht gebracht, dafs nämlich bei dieser Reaction das Tetrazon sich zunächst in das

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, II, 277—299. — [2]) JB. f. 1896, S. 1949; Chem. Soc. J. 1895, S. 611.

Osazon des Benzils umlagert und dafs dieses secundär mit Benzoylchlorid reagirt. Das bei 225° schmelzende Osazon des Benzils wurde isolirt und durch sein chemisches Verhalten identificirt. Die Oxydationsproducte des Benzalphenylhydrazons gehören also zwei neuen wohldefinirten Classen stickstoffhaltiger Körper an. Das bei 180° schmelzende Product ist ein Hydrotetrazon, sein bei 198 bis 200° schmelzendes Isomere der erste Vertreter einer Körperclasse, welche die Kette $>N-\overset{|}{N}-\overset{|}{C}=N-N<$ enthalten. Auffallend ist die grofse Leichtigkeit, mit welcher diese Körper trotz ihrer complicirten Zusammensetzung sich umlagern:

Hydrotetrazonkette — Dehydrohydrazonkette — Osazonkette.

Für die Umwandlung der Dehydrohydrazine in Osazone sind directe Beweise noch nicht erbracht, doch glaubt Minunni die Thatsache, dafs bei der Behandlung von Dehydrobenzalphenylhydrazon mit Benzoylchlorid bei 100° auch die bei 211,5 bis 212,5° schmelzende Substanz von der Formel $(C_{14}H_{10}N)_x$ entsteht, aus Analogiegründen so erklären zu sollen, dafs sich das Dehydrohydrazon zuerst in Osazon umlagert, bevor es in Reaction tritt. Die Umwandlung der Hydrazone in Dehydrohydrazone und der Dehydrohydrazone in Hydrotetrazone und endlich die der Hydrotetrazone in Osazone ist durch die Ergebnisse der obigen Untersuchungen bewiesen. Die Leichtigkeit, mit welcher hier Aenderungen der Gruppirung und Bindung der Atome eintreten, hält Minunni für wohl geeignet, seine Hypothese betr. der isomeren Oxime (siehe vor. Ref.) wahrscheinlicher zu machen, zumal dort die Verhältnisse viel einfacher liegen. Für den hypothetischen Körper $NH_2-NH-NH-NH_2$, als dessen Derivate die Hydrotetrazone zu betrachten sind, schlägt Minunni den Namen Tetrazon vor nach der Willgerodt'schen Nomenclatur [1]). Je nach den Versuchsbedingungen wurden bei der Behandlung von Dibenzaldiphenylhydrotetrazon mit Benzoylchlorid

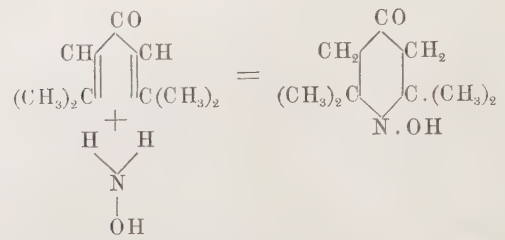
[1]) J. pr. Chem. **55**, 388.

vier verschiedene Körper erhalten, nämlich das bei 225° schmelzende Osazon des Benzils, eine Verbindung von der Formel $(C_{14}H_{10}N)_x$, die in perlmutterglänzenden weifsen Blättchen krystallisirt und bei 211,5 bis 212,5° schmilzt, eine weitere von der Formel $C_{28}H_{20}N_2O_3$ vom Schmelzp. 183 bis 187°, beschrieben als fast weifses, krystallinisches Pulver und endlich ein Körper, der in weifsen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt, bei 165 bis 168° schmilzt und dessen Zusammensetzung der Formel $C_{42}H_{34}N_4O_4$ entspricht. *Mg.*

C. Harries und Fritz Lehmann. Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron[1]). — Ungesättigte Ketone der Formel $R_2C{=}CH{-}COR$ werden, wie Harries[2]) beobachtet hat, bei der Reduction zunächst an der doppelten Bindung verändert. Die Verfasser untersuchten nun, ob sich solche Ketone gegen Hydroxylamin auch anormal verhalten, d. h. ob durch Anlagerung von 1 Mol. Hydroxylamin zuerst die Lösung der doppelten Bindung und dann die Oximbildung erfolgt. Zum Studium dieser Verhältnisse mufste sich das Phoron besonders eignen. 1 Mol. Phoron, 100 g, wurde mit einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. freiem Hydroxylamin, 25 g, 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach dem Verdampfen des Alkohols im Vacuum verbleibende braune Oel wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und diese Lösung mehrmals mit Aether extrahirt. Aus der sauren Lösung wurde mit Kaliumcarbonat das Product abgeschieden und dann mit Wasserdampf destillirt. Im Destillate wurden die öligen Antheile mit Hülfe von Aether von den wässerigen Theilen getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrte zum gröfsten Theil der Rückstand, der dann nach dem Abpressen aus Petroläther umkrystallisirt wurde. Die entstandene Verbindung ist das *Triacetonhydroxylamin*, Schmelzp. 50 bis 51°, unzersetzt destillirbar. Es besitzt mehr basische als saure Eigenschaften. Concentrirte Alkalien scheiden es aus saurer Lösung krystallinisch ab. In kaltem Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren ist es wenig, in concentrirten Säuren leichter löslich. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen reducirt. In der alkoholischen Lösung der Base bewirkt eine ätherische Lösung von Salzsäuregas die krystallinische Fällung eines *Chlorhydrates*, ebenso geben andere Säuren krystallisirte Salze. Verfasser drückt die Bildung dieses Körpers in folgender Weise aus:

---

[1]) Ber. **30**, 230. — [2]) Ber. **28**, 501; **29**, 375, 380.

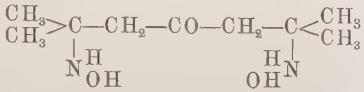


analog der Bildung des Triacetonamins [1]). Das Oxim dieses Körpers, das *Triacetonhydroxylaminoxim*, $C_9H_{18}N_2O_2$, entsteht sehr leicht bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin in wässeriger Lösung. Es schmilzt bei 126 bis 127° und reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme. Den Bericht über eine Reihe anderer schön krystallisirter Derivate des Triacetonhydroxylamins stellt Verfasser in Aussicht. Wenn das Phoron mit 2 Mol. Hydroxylamin in alkoholischer Lösung erhitzt und die Reactionsmasse nach Entfernung des Alkohols mit Wasserdampf destillirt wird, so fällt aus dem Destillationsrückstand nach Zusatz von starkem Alkali eine feste Base aus, die aus Aether in langen, glänzenden Säulen krystallisirt. Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung nicht, bildet kein Oxim, schmilzt bei 101 bis 102° und ist in kleinen Portionen destillirbar. Die analytischen Resultate sprechen für die Zusammensetzung $C_9H_{18}N_2O_2$, die Verbindung ist demnach dem Triacetonhydroxylaminoxim isomer. Das durch Einleiten von Salzsäure in eine ätherische Lösung der Base erhaltene *Chlorhydrat* krystallisirt aus Alkohol und Aether in schönen Nädelchen, Schmelzp. 165°, unter Zersetzung. Die *Diacetylverbindung* schmilzt bei 141°. Bei der Behandlung der Base mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung entsteht ein noch stärker basisches Product. Verfasser vermuthet, dafs in diesem Körper ein Oxim-Hydroxylaminanhydrid vorliegt. Zum Schlusse wird noch erwähnt, dafs bei der Einwirkung einer alkoholischen Hydroxylaminlösung auf Mesityloxyd in der Kälte hauptsächlich das *Diacetonhydroxylamin*, $(CH_3)_2.C.NHOHCH_2.CO.CH_3$, entsteht, in der Wärme sich dagegen mehrere Verbindungen bilden. Die Entstehung des Diacetonhydroxylamins hängt allerdings, wie Verfasser in einer später erschienenen Berichtigung [2]) angiebt, von dem Einhalten besonderer Versuchsbedingungen ab, während sich unter gewöhnlichen Bedingungen das Mesityloxim von Naegeli [3]) bildet. *Kb.*

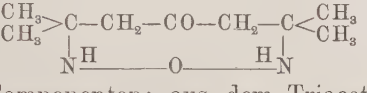
---

[1]) Ber. **28**, Ref. 160. — [2]) Ber. **30**, 460. — [3]) Ber. **16**, 495.

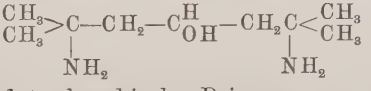
C. Harries und Fritz Lehmann. Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron[1]). — Die oben referirte Mittheilung von Minunni über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone vom Typus R–CH=CH–CO–CH=CHR veranlafst Lehmann und Harries, ähnliche beim Phoron gemachte Erfahrungen mitzutheilen. Dafs schon oft die Darstellung ungesättigter Ketoxime Schwierigkeiten oder Anlafs zu Complicationen bot, zeigt die Zusammenstellung der Literatur[2]). Phoron lagert in absolut alkoholischer Lösung kalt gleich 2 Mol. Hydroxylamin an, unter Bildung des Körpers



Das Product wird als Oxalat gefällt; die isolirte Base siedet unter 20 mm Druck bei 135°. Sein Chlorhydrat schmilzt bei 116°. Die Base ist beim Kochen mit Wasser beständig. Bei Gegenwart von Wärme und freiem Alkali entsteht das Anhydrid

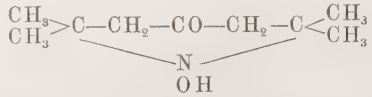


direct aus den Componenten; aus dem Triacetondihydroxylamin entsteht es ebenfalls unter Abspaltung von H_2O. Es bildet schöne Salze. Durch Reduction dieses Anhydrids bildet sich das nicht mehr gegen kochendes Wasser beständige Triacetondiamin von W. Heintz[3]) (Ann. Chem. **20**, 3—36), das durch Kochen mit Wasser Triacetonamin liefert. Reduction in saurer Lösung führt unter Reduction der –CO–-Gruppe direct zu dem Triacetonalkadiamin

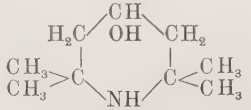


Dieser Körper bildet rhombische Prismen vom Schmelzp. 88 bis 99° und Siedep. 205 bis 210°. Er vermag kein Ammoniak abzuspalten und ringförmige Verbindungen zu geben. Die Dinitrosoverbindung des Triacetondihydroxylamins ist noch nicht genügend untersucht. Das Triacetonhydroxylamin entsteht bei Gegenwart von freiem Natriumäthylat unter bestimmten Verhältnissen. Es hat die Formel

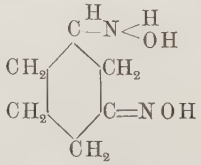
[1]) Ber. **30**, 2726—2737. — [2]) Gattermann u. Stockhausen, JB. f. 1892, S. 1570; Knövenagel u. Weifsgerber, JB. f. 1893, S. 1489; Garelli, JB. f. 1893, S. 1439; Knövenagel u. Renner, Ber. **28**, 2995; Claus, JB. f. 1896, S. 1399; Tiemann, Ber. **30**, 251; Vorländer u. Kalkow, Ber. **30**, 2270. — [3]) Ann. Chem. **203**, 36.



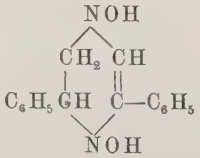
Sein Jodhydrat schmilzt bei 180°, sein Oxalat bei 85°. Es ist in Alkalien unlöslich. Die Gegenwart einer CO-Gruppe ist durch Bildung eines Oxims schon früher nachgewiesen. Die Hydroxylgruppe ist verantwortlich für die Bildung eines Benzoylproductes vom Schmelzp. 117°. Die Reduction des Triacetonhydroxylamins in saurer Lösung führt auffallender Weise nicht zum Triacetonalkamin



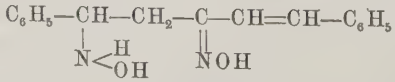
sondern zu einer starken Base $C_9H_{21}NO_2$. Das Triacetonhydroxylamin ist ein Rückenmark lähmendes Nervengift. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd entstehen je nach den Bedingungen drei isomere Hydroxylaminabkömmlinge. Das Methylcyklohexanon von Knövenagel lagert 2 Mol. Hydroxylamin an und bildet den Körper



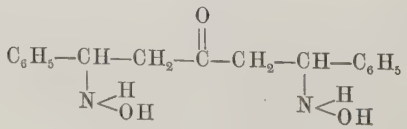
vom Schmelzpunkt 84°. Dem von Minunni erhaltenen Product $C_{17}H_{15}NO$ wird die Formel



zugeschrieben, der Verbindung $C_{17}H_{18}N_2O_2 + H_2O$ eine der folgenden Formeln:



resp.



Mg.

Kohlehydrate. Pentosen und Hexosen.

Horace T. Brown u. Spencer U. Pickering. Wärmeerscheinungen bei der Veränderung des Rotationsvermögens von frisch bereiteten Lösungen gewisser Kohlehydrate nebst einigen Bemerkungen über die Ursache der Multirotation [1]). — Bei der Umwandlung der optisch unbeständigen α-Modificationen von Dextrose, Maltose, Lävulose und Milchzucker in die beständigen β-Modificationen in ihren Lösungen finden Wärmetönungen statt. Diese erfolgen bei gewöhnlicher Temperatur, wie die Aenderungen des Drehungsvermögens, langsam. Durch Zusatz von wenig Alkali (Ammoniakwasser oder Natronlauge) wird die Umwandlung so sehr beschleunigt, dafs die Wärmetönungen im Calorimeter gemessen werden können. Die Wärmemenge, welche das Alkali mit dem Zucker unter den Versuchsbedingungen erzeugt, wird an der β-Modification bestimmt und in Abzug gebracht. Durch eine Reihe von sorgfältig angestellten Versuchen, deren Einzelheiten im Original nachzusehen sind, kommen die Verfasser zu folgenden Resultaten. Bei der *Dextrose* ist die Umwandlungswärme in wässeriger Lösung + 0,588 cal. für 1 g wasserfreier Substanz oder + 106 cal. für 1 g-Mol. [2]). Bei *Maltose* ist die Wärmetönung gleich Null. Die Umwandlungswärme der *Lävulose* ist negativ und beträgt — 4,64 cal. für 1 g oder — 835 cal. für 1 Mol. Die α-Modification des *Milchzuckers* entwickelt beim Uebergang in die stabile Modification + 0,19 cal. für 1 g wasserfreie, gelöste Substanz oder + 34 cal. für 1 g-Mol. Die *Lösungswärme* beträgt für das Gramm-Molekül Dextrosehydrat — 4746 cal., Maltosehydrat — 3654 cal., Lävulose wasserfrei — 1895 cal., wenn das Product eine Lösung von beständiger β-Lävulose ist; für Milchzuckerhydrat — 4147 cal., Rohrzucker — 954 cal. — Alle Kohlehydrate, welche Multirotation zeigen, reduciren alkalische Kupferlösung und enthalten die Carbonylgruppe, während die nicht reducirenden Zucker Saccharose und Raffinose keine Aenderung des Drehungsvermögens zeigen. Die Verfasser sind daher der Ansicht, dafs die Rotationsänderung in Wasseraufnahme ihren Grund habe, indem z. B. Dextrose oder Lävulose in der Lösung sich in die heptahydrischen Alkohole $C_6H_{14}O_7$ umwandeln [3]). Zwischen Anhydrid und Hydrat

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 756—783. — [2]) Die Resultate von Berthelot, Compt. rend. **120**, 1019, beziehen sich auf die Umwandlung in *festem* Zustande. — [3]) Vgl. E. Fischer, JB. f. 1890, S. 1710; Jacobi, Ann. Chem. **272**, 170.

eines Zuckers bestehen aber nicht dieselben Beziehungen, wie zwischen Lacton und Hydroxysäure, sondern wie zwischen Aethylaldehyd und Aethylidenglycol. Von diesem Gesichtspunkt aus wurde auch die Hydratationswärme des Aldehyds untersucht. Setzt man Aldehyd zu Wasser, so findet eine nach vier Minuten beendete Wärmeentwickelung statt, die von der Hydratation herrührt, und nach darauf folgendem Zusatz von etwas Ammoniak eine kleinere (bei den angewandten Mengenverhältnissen), erst nach siebeneinhalb Minuten beendigte Wärmeentbindung, von der Umwandlung des Aldehydhydrats in die Ammoniakverbindung herrührend. Fügt man umgekehrt den Aldehyd zu dem Ammoniakwasser, so erfolgt die gröfsere Wärmeentwickelung (von gleichem Betrage wie vorher) in kürzerer Zeit als einer Minute, und die kleinere, dem Betrage nach ebenfalls unveränderte, in siebeneinhalb Minuten. Daraus geht hervor, dafs die Hydratisirung nicht eine Folgeerscheinung der Entstehung von Aldehydammoniak sein kann. Die Hydratisirungsdauer wird durch das Ammoniak von vier auf weniger als eine Minute herabgesetzt, und das ist nach den Verfassern auf die Bildung und Wiederzerlegung von Ammoniumhydroxyd NH_4OH zurückzuführen. Die Umwandlung des Aldehyds in Aethylidenglycol wird durch Alkalien ebenso beschleunigt, wie die der optisch unbeständigen in die beständigen Zuckermodificationen, und das spricht dafür, dafs beides analoge Processe sind. Die Zahlenresultate sind: $CH_3.CHO$ + aq. entbindet + 4598 cal., ferner $CH_3.CHO$, aq. + NH_3, aq. entwickelt + 5617 cal. *O. H.*

B. Sjollema. Ueber den Nachweis von Kohlehydraten[1]). — Dextrose giebt sowohl mit einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung, wie auch mit einer ammoniakalischen Acetatlösung Niederschläge, Lävulose nur mit letzterer. Dadurch wird es möglich, die beiden neben einander nachzuweisen. Es kommt sehr darauf an, dafs die Kupferlösungen keinen Ueberschufs an Ammoniak enthalten, und auch die Verdünnung ist sehr mafsgebend. Auch neben Rohrzucker können die beiden Hexosen nachgewiesen werden. Die Reactionen von Milchzucker und Galactose mit den Kupferreagentien sind wenig empfindlich. *Bl.*

Berthelot u. André. Neue Untersuchungen über die Zersetzung der Zucker unter dem Einflufs von Säuren, insbesondere über die Bildung von Kohlensäure[2]). — Bereits an anderem Orte[3]) veröffentlicht. *O. H.*

---

[1]) Chemikerzeit. **21**, 739. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **11**, 150—175. — [3]) JB. f. 1896, S. 172 u. 987—992.

Dieselben. Untersuchungen über die Arabinose[1]). — Schon im vorigen Jahre[2]) veröffentlicht. *O. H.*

Wilh. Herzfeld. Arabinose und Semicarbazid[3]). — Durch Reaction von Amidoharnstoff auf Arabinose entsteht *Arabinosesemicarbazid*, $C_5H_{10}O_4 : N.NH.CO.NH_2$. Zur Darstellung desselben wurden gleiche Moleküle der Ingredientien in 95proc. Alkohol gelöst, die heifsen Lösungen vereinigt und eine Stunde lang am Rückflufskühler gekocht. Beim Eindampfen schieden sich Krystalle aus, welche bei 163 bis 164° unter Zersetzung schmelzen, sich in kochendem Wasser leicht, in starkem Aethyl- und Methylalkohol nur bei anhaltendem Kochen, in Aether, Chloroform, Benzol gar nicht lösen. Die Lösung dreht links. Beim Kochen der wässerigen Lösung mit Benzaldehyd scheidet sich alsbald krystallisirtes Benzalsemicarbazid aus; das Filtrat dreht dann rechts. *O. H.*

O. Loew. Einige Bemerkungen über die Structur der Formose[4]). — In der Rohformose[5]), bezüglich deren Darstellung einige weitere Angaben gemacht werden, sind ungefähr 80 Proc. der eigentlichen Formose enthalten. Obgleich diese nicht isolirt werden konnte, wurde der Versuch gemacht, durch Reduction der Rohformose zu einem *Hexit* mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure Aufschlufs über ihre Constitution zu gewinnen. Der entstandene Hexitsyrup lieferte mit Benzaldehyd und Salzsäure[6]) eine amorphe, in Alkohol leicht lösliche *Benzalverbindung*. Hieraus und aus den sonstigen chemischen Eigenschaften der Formose schliefst der Verfasser, dafs sie wahrscheinlich nach der Formel $(CH_2OH)_2 : COH.CHOH.CO.CH_2OH$ constituirt sei. *O. H.*

O. Loew. Richtigstellung in Betreff der Condensationsproducte des Formaldehyds[7]). — Enthält Prioritätsreclamationen und Verbesserung einiger ungenauer Angaben im zweiten Bande des Handbuches der Kohlehydrate von Tollens. *O. H.*

Emil Fischer. Richtigstellung in Betreff der Condensationsproducte des Formaldehyds[8]). — Verfasser hält gegenüber den Prioritätsansprüchen Loew's seinen früheren Standpunkt[9]) aufrecht. *O. H.*

B. Tollens. Ueber die Condensationsproducte des Formaldehyds[10]). — Verfasser giebt gegenüber O. Loew einige kleine

[1]) Ann. chim. phys. [7] **11**, 175—184. — [2]) JB. f. 1896, S. 174, 973—975. — [3]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1897, S. 604; Chem. Centr. **68**, II, 894 (Ausz.). — [4]) Chemikerzeit. **21**, 242—243. — [5]) JB. f. 1886, S. 1620; f. 1888, S. 1515; f. 1889, S. 2035. — [6]) Meunier, JB. f. 1889, S. 1353; f. 1890, S. 1140. — [7]) Chemikerzeit. **21**, 231—232. — [8]) Daselbst, S. 635—636. — [9]) Ber. **23**, 2126. — [10]) Chemikerzeit. **21**, 636—637.

Versehen in seinem Handbuche zu. Seine Ansicht über die Geschichte der Zuckersynthese fafst er in den Satz zusammen: „Ich glaube nach wie vor, dafs Butlerow den von Loew verbesserten Weg zur Zuckersynthese aus Formaldehyd gefunden hat, und dafs das Verdienst, die Verhältnisse klar erkannt und zuerst wirklichen, mit den Zuckerarten der Pflanzen identischen Zucker im Zustande der Reinheit hergestellt zu haben, nicht Loew, sondern E. Fischer gebührt." *O. H.*

O. Loew. Zweite Richtigstellung in Betreff der Condensationsproducte des Formaldehyds[1]). — In Erwiderung auf die beiden vorstehenden Entgegnungen bleibt Verfasser dabei, dafs 1. Butlerow's Methylenitan[2]) mehr oder weniger zersetzte Rohformose gewesen sei, deren Zuckernatur Loew zuerst bewiesen habe, und dafs 2. *alkoholische* Gährung eines synthetischen Zuckers von dem Verfasser zuerst[3]) nachgewiesen wurde, weil bei dem etwas früher publicirten Fischer'schen Gährungsversuch[4]) nur Kohlensäure, nicht aber Alkohol beobachtet wurde. Im Anschlusse hieran theilt der Verfasser als vorläufige Notiz mit, dafs es ihm gelungen sei, durch Condensation von Glycerose nach einem von dem Fischer'schen verschiedenen Verfahren zu zwei Zuckerarten zu gelangen, welche bis jetzt aus Glycerose noch nicht erhalten wurden. Das eine *Osazon* schmilzt bei 151 bis 153° und krystallisirt in Blättchen, das andere stimmt in Habitus und Löslichkeitsverhältnissen mit Formosazon überein, wovon es sich aber im Schmelzpunkt um etwa 16° unterscheidet. *O. H.*

Henry J. Horstman Fenton. Eine neue Synthese in der Zuckergruppe[5]). — Die von dem Verfasser beschriebene[6]), bei der Oxydation von Weinsäure an der Luft in Gegenwart von Ferrosalz entstehende *Dihydroxymaleïnsäure* zersetzt sich beim Erwärmen in wässeriger Lösung auf 60° fast quantitativ in *Glycolaldehyd*, $CH_2OH.CHO$, und Kohlendioxyd. Wenn man den Aldehyd im luftleeren Raum zwei oder drei Stunden lang auf 100° erhitzt, verwandelt er sich in einen *Zucker*, $C_6H_{12}O_6$. Dieser ist ein festes, etwas sprödes, durchsichtiges Gummi von süfsem Geschmack, fast unlöslich in kaltem absolutem Alkohol. Seine wässerige Lösung färbt fuchsinschweflige Säure nur schwach, reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte nur langsam und giebt einen Silberspiegel. Das Condensationsproduct giebt die Farbenreactionen der Zucker.

---

[1]) Chemikerzeit. **21**, 718—719. — [2]) JB. f. 1861, S. 647. — [3]) Ber. **22**, 475. — [4]) Daselbst, S. 100. — [5]) Chem. Soc. J. **71**, 375—383. — [6]) Daselbst **65**, 899; **67**, 48 und 774; **69**, 546.

Seine wässerige Lösung ist optisch unwirksam; wenn sie in geschlossenem Rohr auf 140° erhitzt wird, entsteht Furfurol. Sie gährt nicht mit Hefe. Aus der Zusammensetzung des Osazons geht aber hervor, dafs das Condensationsproduct keine reine Hexose ist, sondern noch unveränderten Glycolaldehyd oder vielleicht Tetrose beigemengt enthält. Durch Auflösung in kochendem Alkohol und Ausscheiden beim Erkalten kann das Rohproduct gereinigt werden und giebt dann ein krystallinisches *Hexosazon*, $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$, vom Schmelzp. 168 bis 170°. Wenn der gereinigte Zucker im leeren Raum drei Stunden lang auf 100 bis 106° erhitzt wird, so verliert er Wasser, und der Rückstand ist nach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzt; nach 24 Stunden hat er die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Das entwässerte Product ist dunkler von Farbe, härter und spröder als der ursprüngliche Zucker. Die Bedingungen zur Bildung von Dihydroxymaleïnsäure sind in den Pflanzen gegeben; ihre Umwandlung in Zucker kann vielleicht Licht auf die natürliche Entstehung der Kohlehydrate werfen. Es ist möglich, dafs die in manchen Fällen beobachtete Violettfärbung mit Eisenchlorid, welche man auf Brenzcatechin oder Phloroglucin zurückgeführt hat, in Wirklichkeit durch Dihydroxymaleïnsäure bewirkt wurde. *O. H.*

A. Wohl u. E. List. Abbau der Galactose[1]). — Durch Behandlung von Galactose mit alkoholischer Hydroxylaminlösung nach dem Verfahren von Wohl[2]) erhält man Galactosoxim[3]) in sehr guter Ausbeute. Wenn dieses in früher[2]) beschriebener Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetylirt, dann in Sodalösung gegossen wird, so geht es in *Pentacetylgalactonsäurenitril*, $CH_2OC_2H_3O[.CHOC_2H_3O]_4.CN$, über. Diese Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol, schmilzt bei 135°, löst sich sehr schwer in Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform und ist unlöslich in Petroleumäther. Mit verdünntem Alkali und Eisenoxyduloxydlösung erwärmt giebt sie Blausäurereaction. Bei der Behandlung des Pentacetylgalactonsäurenitrils mit ammoniakalischer Silberoxydlösung werden die Acetylradicale, sowie Cyanwasserstoff abgespalten; die entstehende Pentose aber reagirt mit dem gleichzeitig gebildeten Acetamid, und man erhält die *Acetamidverbindung der Lyxose*, $C_5H_{10}O_4(NHC_2H_3O)_2$. Diese Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, die unter

---

[1]) Ber. **30**, 3101—3108. — [2]) JB. f. 1893, S. 859. — [3]) Rischbieth, JB. f. 1887, S. 2237.

lebhafter Zersetzung bei 222 bis 226° schmelzen. Durch Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure nach einer im Original näher beschriebenen Methode wird das Acetamid abgespalten und die *Lyxose*[1]) frei gemacht. Die Lyxose wurde als Syrup erhalten, welcher das annähernd bestimmte Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -11{,}3°$ besitzt, die allgemeinen Zucker- und die besonderen Pentosenreactionen zeigt und mit Phenylhydrazin in *Xylosazon*, $C_5H_8(N_2HC_6H_5)_2$, übergeht. Durch Oxydation mit Bromwasser geht die Lyxose in Lyxonsäure über, welche durch die Eigenschaften ihres Lactons und ihres Phenylhydrazids[1]) identificirt wurde. Die Lyxose kann wegen ihrer Ueberführbarkeit in Xylosazon von der Xylose:

$$\begin{array}{c} \text{H OH H} \\ \text{CH}_2\text{(OH)} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{COH} \\ \text{OH H OH} \end{array}$$

nur durch die räumliche Anordnung von H und OH an dem mit der Aldehydgruppe unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatom verschieden, sie mufs also nach der sterischen Formel:

$$\begin{array}{c} \text{H OH OH} \\ \text{CH}_2\text{(OH)} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{COH} \\ \text{OH H H} \end{array}$$

zusammengesetzt sein. Daraus folgt aber für die d-Galactose die Formel:

$$\begin{array}{c} \text{H OH OH H} \\ \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CHO} \\ \text{OH H H OH} \end{array}$$

in Uebereinstimmung mit dem von E. Fischer und R. S. Morrell[2]) geführten Configurationsbeweis. *O. H.*

C. A. Lobry de Bruyn u. W. Alberda van Ekenstein. Wirkung der Alkalien auf die Zuckerarten. IV. Allgemeine Bemerkungen[3]). — Seit ihrer letzten Mittheilung[4]) beobachteten die Verfasser die Bildung noch anderer reducirender Verbindungen. Dieses Resultat wurde besonders bei der Wirkung der Alkalien auf Galactose einerseits, des Bleihydroxyds auf Glucose, Fructose und Galactose andererseits erhalten. Gewöhnlich entstehen bei der Einwirkung von Kali oder Natron auf eine dieser Zuckerarten (abgesehen von Säurebildung) vier andere Zucker, so dafs die Lösung ein Gemenge von fünf Zuckerarten enthält. Zwei oder drei derselben sind Ketosen; sie werden leicht von verdünnter Chlorwasserstoffsäure zerstört und geben mit dieser Säure

[1]) JB. f. 1896, S. 975. — [2]) Ber. **27**, 382. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 257—261. — [4]) JB. f. 1896, S. 984.

und Resorcin eine intensive violettrothe Färbung. Die Galactose liefert aufser der *Talose*[1]) zwei neue krystallisirte Ketosen, wovon eine, die *Tagatose*, zu den beiden genannten Aldosen in der nämlichen Beziehung steht, wie die Fructose zu der Glucose und Mannose. Die Tagatose giebt daher Galactosazon. Die andere Ketose, *Pseudo-Tagatose* genannt, liefert ein anderes Osazon. Ein vierter reducirender Zucker, die *Galtose*, mit abermals verschiedenem Osazon, ist nur als Syrup erhalten worden. Diese drei neuen Zucker gähren nicht. Die gewöhnliche Glucose läfst aufser *Fructose* und *Mannose* eine neue Ketose, die *Pseudo-Fructose*, entstehen, sowie eine andere reducirende, nicht krystallisirende und nicht gährungsfähige Verbindung, die *Glutose*, welche die Eigenschaften der Ketosen besitzt. Letztere Verbindung kann aus käuflicher Fructose mit Bleihydroxyd dargestellt werden. Glutose ist in den exotischen Melassen vorhanden, worin sie durch die umwandelnde Wirkung des Kalks entsteht, und dadurch erklären sich die unbestimmten Verluste, welche in den Melassedestilliranstalten beobachtet werden. Die Osazone der Pseudo-Fructose und der Glutose sind unter einander und von dem Glucosazon verschieden. Die Pseudo-Fructose scheint der Pseudo-Tagatose zu entsprechen und die Glutose der Galtose. Die beiden letztgenannten können jedoch möglicher Weise Gemenge sein. Die zur Erklärung der beschriebenen Umwandlungen von den Verfassern früher[2]) aufgestellte Hypothese bedarf einer Erweiterung; indessen sollen theoretische Betrachtungen auf später verschoben werden. Gegenüber den Angaben von Prinsen-Geerligs[3]), welcher die Umwandlung von Glucose in Fructose und Mannose durch Alkalien oder Natriumacetat gleichfalls beobachtet hat, verweisen die Verfasser auf ihre zwei Jahre älteren Untersuchungen[4]). *O. H.*

Dieselben. V. Umwandlung der Galactose. Die Tagatosen und die Galtose[5]). — Eine 20proc. wässerige Lösung von Galactose wird mit 3 Proc. (des Zuckergewichtes) Kali drei Stunden lang auf 70° erhitzt, wobei das Drehungsvermögen auf + 37,5° und das Reductionsvermögen auf 80 Proc. fällt. Etwa die Hälfte der Galactose bleibt unverändert und wird durch Auskrystallisiren gröfstentheils entfernt. Den Syrup löst man in Methylalkohol und zieht ihn mit Aceton aus. In dem Auszug wird noch vorhandene Galactose durch Gährung zerstört. Der durch Eindampfen der vergohrenen Lösung erhaltene Syrup enthält die beiden Taga-

[1]) JB. f. 1891, S. 1736. — [2]) Ber. **28**, 3079. — [3]) Dieser JB., S. 1483. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 125, 162, 203. — [5]) Daselbst **16**, 262—273.

tosen und ein wenig Galtose. Nach einigen Tagen ist die Pseudo-Tagatose in der Menge von 6 bis 8 Proc. der angewandten Galactose auskrystallisirt und wird mit Methylalkohol von dem anhängenden Syrup getrennt. Aus diesem krystallisirt nach dem Verjagen des Alkohols die Tagatose nur schwer. Sie mufs durch häufiges Umkrystallisiren von der Pseudo-Tagatose, womit sie zusammenzukrystallisiren scheint, getrennt werden. Die entstandene Tagatose kann auf 3 Proc. der Galactose veranschlagt werden, wovon man höchstens den sechsten Theil rein erhält. Durch Anwendung geringerer Mengen Alkali kann übrigens die Ausbeute an Tagatosen erhöht werden. *d-Tagatose*, $C_6H_{12}O_6$, schmeckt ziemlich süfs und schmilzt bei 124°. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 150 Thle. Zucker. Bei derselben Temperatur enthalten 100 ccm gesättigte Lösung in Aethylalkohol 0,31 g, in Methylalkohol 1,9 g Zucker. Das Drehungsvermögen in 1 proc. wässeriger Lösung beträgt $[\alpha]_D = + 1°$; beim Erwärmen auf 60° ist es — 2,6°. Mit Phenylhydrazin bildet die Tagatose Galactosazon, wodurch ihre Configuration bestimmt ist. Ihr Reductionsvermögen für Fehling'sche Lösung verhält sich zu dem der Galactose wie 104:100. Durch verdünnte Kalilauge bei 70° wird die Tagatose umgewandelt; nach drei Stunden sind etwa 10 Proc. in Galactose übergegangen. 1 Mol. Tagatose vereinigt sich mit 2 Mol. Aceton zu einer unkrystallinischen Verbindung von dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 50°$. Die *Pseudo-Tagatose*, $C_6H_{12}O_6$, bildet mefsbare Krystalle von ziemlich süfsem Geschmack, dem Schmelzp. 156° und etwas geringerer Löslichkeit als die Tagatose. Bei 22° lösen 100 Thle. Wasser 126,2 Thle. Zucker; 100 ccm äthylalkoholische Lösung enthalten 0,26 g, methylalkoholische 1,32 g. Drehungsvermögen bei 17° in 2 proc. Lösung $[\alpha]_D = + 33{,}4°$, in 6 proc. + 35°; es ändert sich nicht bei höherer Temperatur. Das Reductionsvermögen ist dem der Tagatose gleich. Bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge unter den angegebenen Bedingungen gehen etwa 14 Proc. in Galactose zurück. Eine syrupförmige Verbindung der Pseudo-Tagatose mit 2 Mol. Aceton hat ein Drehungsvermögen von ungefähr $[\alpha]_D = + 45°$. Das *Pseudo-Tagatosazon* schmilzt bei 140° und löst sich leichter als das Galactosazon. Seine Lösung in siedendem Wasser enthält 0,3 g in 100 ccm; bei 17° enthalten 100 ccm methylalkoholische Lösung 3,9 g, 100 ccm äthylalkoholische 1,6 g Osazon. In 0,5 proc. methylalkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = + 18{,}9°$, in essigsaurer + 21°. Während die Tagatose gar nicht gährungsfähig ist, erleidet die Pseudo-Tagatose eine sehr langsame Gährung. In Ueberein-

stimmung damit unterhält letztere, wie Beyerinck beobachtete, das Leben und die Lichtentwickelung von Leuchtbacterien, erstere nicht. Die *Galtose*, $C_6H_{12}O_6$, ist in dem Syrup, woraus die Tagatosen auskrystallisirt sind, mit den anderen Zuckern gemengt enthalten. Man kann sie leichter durch Umwandlung von Galactose mit Bleihydroxyd erhalten, wobei sich keine Tagatosen, sondern hauptsächlich Galtose und etwa 10 Proc. Talose bilden. Man erhitzt eine Stunde lang eine 20proc. Galactoselösung mit einem Zehntel des Zuckergewichtes an Bleihydroxyd. Man fällt die Bleisalze mit Alkohol, den Rest des Bleies mit Weinsäure und vergährt im Filtrat die Galactose mit Hefe. Aus dem zurückbleibenden Gemenge von Galtose und Talose kann man letztere gröfstentheils mit Naphtylhydrazin als Hydrazon ausfällen. Indessen wurde die Galtose bis jetzt nur syrupförmig und nicht ganz frei von Talose erhalten. Die Galtose schmeckt undeutlich süfs; sie ist optisch nahezu inactiv; ihr Reductionsvermögen beträgt 50 Proc. von demjenigen der Galactose. Durch verdünnte Salzsäure wird die Galtose leicht zersetzt und verhält sich in dieser Beziehung wie eine Ketose. Nach der Methode von Tollens liefert sie 4 bis 5 Proc. Furfurol. Mit 1 Mol. Aceton bildet sie eine syrupförmige Verbindung. Das *Galtosazon*, $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$, schmilzt bei 182°. 100 ccm kochend gesättigte wässerige Lösung enthalten 0,2 g, 100 ccm äthylalkoholische Lösung von 17° enthalten 0,2 g und 100 ccm methylalkoholische bei derselben Temperatur 0,8 g Osazon. Das Drehungsvermögen in 0,5proc. methylalkoholischer Lösung bei Auerlicht ist $[\alpha] = +19°$. Die Galtose wird durch Alkalien nicht wieder in andere Zucker zurückverwandelt; sie bildet vielmehr Säuren und ist daher wahrscheinlich als Zwischenproduct zwischen der Galactose etc. und den daraus entstehenden Säuren zu betrachten. Die Galtose unterscheidet sich von den anderen Ketosen dadurch, dafs sie von Romijnscher Jodlösung[1]) oxydirt wird; sie verbraucht davon halb so viel wie eine Aldose. Die *d-Talose* in gröfserer Menge und völlig rein zu erhalten, gelang nicht. Das oben erwähnte *Naphtylhydrazon* derselben ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich. Durch Behandlung des Hydrazons mit Benzaldehyd kann man Talose als Syrup darstellen. Durch Alkalien wird sie theilweise in Galactose zurückverwandelt; denn vor der Behandlung giebt sie mit Salpetersäure keine Schleimsäure, wohl aber nachher. Wenn man den von Galactose und den beiden Tagatosen befreiten Syrup zur Zer-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 349.

störung der Galtose mit Salzsäure behandelt, so erhält man unreine, mit Säuren vermischte Talose. *O. H.*

Dieselben. VI. Die Glutose und die Pseudo-Fructose[1]). — Die *Glutose*, $C_6H_{12}O_6$, bildet sich immer, wenn die drei Zucker Glucose, Mannose und Fructose unter dem Einflufs von Alkalien sich in einander umwandeln. Am meisten erhält man bei der Behandlung von Fructose mit Bleihydroxyd, wobei aufser Säuren nur Glutose entsteht. Zur Darstellung derselben versetzt man eine 20proc. Lösung von Handelsfructose (von Schering) oder von Invertzucker mit 10 Proc. des Zuckers an Bleihydroxyd und erhitzt die Mischung eine Stunde lang auf 100°. Dann fällt man die Bleisalze mit Alkohol, den Rest des Bleies mit alkoholischer Weinsäurelösung, verdampft den Alkohol und läfst den Rückstand mit Hefe (von Delft) gähren, wodurch die anderen Zuckerarten zerstört werden. Man erhält so die Glutose fast rein als nahezu farblosen Syrup. Fructose liefert 40 Proc., Invertzucker eine geringere Ausbeute. Der Umstand, dafs sich die Glutose nicht zum Krystallisiren bringen liefs, scheint darauf hinzuweisen, dafs sie aus einer Mischung einiger stereoisomerer, bis jetzt nicht trennbarer Zucker bestehe. Die Glutose besitzt die Eigenschaften einer Ketose; in der optischen Inactivität, in dem Reductionsvermögen (die Hälfte von dem der Glucose), in ihrer syrupförmigen Verbindung mit 1 Mol. Aceton, dem nicht krystallisirenden Methylglutosid, stimmt die Glutose mit der Galtose überein; auch wird sie wie diese durch Alkalien direct in Säuren und nicht in andere Zucker verwandelt. Die beiden Zucker unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre Osazone. Das *Glutosazon*, $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$, schmilzt bei 165°. 100 ccm siedendes Wasser, Methylalkohol und Aethylalkohol von 17° lösen davon auf 0,5, 2,0 und 1,4 g. Das Drehungsvermögen in 0,5 proc. methylalkoholischer Lösung bei Auerlicht beträgt + 6°. Die Galtose scheidet mit Kalk leicht krystallisirende Kalksalze ab, die Glutose nicht. Die gleichzeitige Bildung der Glutose bei der gegenseitigen Umwandlung von Glucose, Fructose und Mannose erklärt einige Widersprüche in den früheren Untersuchungen der Verfasser. Die früher[2]) für den Gehalt der Mischungen an Fructose angegebenen Zahlen waren zu hoch, weil alles durch Salzsäure Zerstörbare als solche betrachtet wurde. Die *Pseudo-Fructose* konnte nicht isolirt, sondern nur auf indirecte Art nachgewiesen werden. Sie entsteht nicht, wenn die Umwandlung mit Bleihydroxyd, sondern nur, wenn sie

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 274—281. — [2]) Ber. **28**, 3079.

mit Alkalien vorgenommen wird. Beim Ausziehen des eingedampften Rohproductes mit Aceton bekommt man einen Syrup, welcher hauptsächlich die Ketosen, vermischt mit etwas Glucose und Mannose, enthält. Die Aldosen kann man bestimmen, indem man die Ketosen nach der Methode von Sieben-Dammüller zerstört; der Gehalt an Glutose wird durch Gährung des Gemenges gefunden, wobei jene zurückbleibt. Dann ergiebt sich durch Combination des Drehungsvermögens mit dem Reductionsvermögen für die gegenwärtige Fructose ein $[\alpha]_D = -60^0$ statt -93^0, eine Abweichung, die sich nicht auf die Fehler der Methode zurückführen läfst. Hieraus folgt sehr wahrscheinlich die Anwesenheit der Pseudo-Fructose, welche beim Versuch, die Fructose aus dem Gemenge mit Kalk zu entfernen, ebenfalls niedergeschlagen wird. Durch Umkrystallisiren des aus dem Kalkniederschlag bereiteten Osazons konnte ein von Glucosazon verschiedenes *Pseudo-Fructosazon* erhalten werden, das bei 160° schmilzt und in 0,5proc. methylalkoholischer Lösung ein Drehungsvermögen $[\alpha]_{\text{Auer}} = -5{,}3^0$ besitzt. — In der Zuckerrohrmelasse findet sich neben der früher nachgewiesenen (durch die Wirkung des Kalks auf Glucose entstehenden) Mannose auch *Glutose*. Wenn man die exotischen Melassen mit Bierhefe vergähren läfst, kann man aus dem Rückstande die Glutose als Osazon fällen. Zur annähernden Bestimmung der Glutose in den Zuckerrohrmelassen läfst man diese vollständig vergähren und ermittelt das Reductionsvermögen vor und nach der Zerstörung der Glutose nach der Methode von Sieben-Dammüller. Die Differenz entspricht fast vollständig der Glutose. Auf diese Weise wurden in einer Melasse von Louisiana 4,8 Proc. Glutose (neben 0,4 Proc. Mannose), in einer solchen von Alexandrien 2,6 Proc. und in einer westindischen 1 Proc. gefunden. Die Umwandlungsproducte der Glucose spielen eine Rolle in der Rohrzuckerindustrie und den Destillerien. Sie werden in den kochenden Zuckerrohrsäften nach Zusatz von Kalk durch die Alkalinität desselben, so schwach sie auch sein mag, gebildet. Die Gegenwart der Glutose erklärt, warum das Drehungsvermögen des Invertzuckers der Rohrmelassen immer niedriger (-6^0 bis -16^0) als der Normalwerth -21^0 gefunden wurde.

O. H.

Dieselben. Wirkung von siedendem Wasser auf die Fructose[1]). — Als eine wässerige Fructoselösung 80 Stunden lang in einem Platingefäfs mit Platinrückflufskühler gekocht wurde, färbte

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 282—283.

sie sich dunkelbraun, ward sauer; das Drehungsvermögen fiel von — 93° auf — 80,9°, und nach dem Reductionsvermögen waren 10 Proc. des Zuckers verschwunden. Es war keine Spur Mannose entstanden; der Zucker war bis auf etwa 1 Proc. vergährbar; ob der gährungsunfähige Rückstand Glutose war, ist zweifelhaft. Aus dem Versuch ist zu schliefsen, dafs eine gegenseitige Umwandlung der Zuckerarten durch Wasser allein entweder gar nicht bewirkt wird, oder wenn sie stattfindet, von einer Umsetzung in Säuren unmittelbar gefolgt ist. *O. H.*

Berthelot und André. Ueber die Umwandlungen des Zuckers und über die Lävulinsäure [1]). — Die Verbrennungswärme von 1 g krystallisirter *Lävulinsäure* wurde bei constantem Volum zu 4975,2 cal. gefunden. Daraus berechnet sich die molekulare Verbrennungswärme zu 577,1 Cal. bei constantem Volum, oder 577,4 Cal. bei constantem Druck. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt 170,1 Cal. für die feste, 167,9 für die flüssige und 166,5 Cal. für die gelöste Säure. Das flüssige *Angelicalacton*, $C_5H_6O_2$ [Gemenge zweier Isomeren [2])], ergab die Verbrennungswärme für 1 g bei constantem Volum 6112,0 cal., für 1 Molekül 599,2 Cal. bei constantem Volum oder 599,5 Cal. bei constantem Druck; Bildungswärme + 79,0 Cal. Hieraus berechnet sich die Hydratationswärme des Lactons zu Lävulinsäure:

$$C_5H_6O_2 \text{ flüss.} + H_2O \text{ flüss.} = C_5H_8O_3 \text{ flüss.} + 19{,}9 \text{ Cal.}$$

Die Bildung der Lävulinsäure aus Glucose nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 \text{ gelöst} = C_5H_8O_3 \text{ gelöst} + CH_2O_2 \text{ gelöst} + H_2O$$

entwickelt 36,7 Cal. Die Reaction ist also exothermisch und steht in Bezug auf Wärmeentwickelung der Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure (+ 33,0 Cal.) oder in 2 Mol. Milchsäure (+ 34 Cal.) nahe. — Wenn man die Bildungswärme des gelösten Methylaldehyds nach Delépine zu + 40,4 Cal. annimmt, so ergiebt sich die Bildungswärme der Glucose aus dem Aldehyd:

$$6\,CH_2O \text{ gelöst} = C_6H_{12}O_6 \text{ gelöst} + 57{,}6 \text{ Cal.}$$

Die Zersetzung des Zuckers in Methylaldehyd würde sonach endothermisch sein. *O. H.*

Friedrich Lippmann. Eine Studie über die directe Erzeugung von Glucose aus Rohmaterial [3]). — Nach einer kritischen Uebersicht über die verschiedenen bis jetzt für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden kommt Verfasser zu dem Resultat, dafs eine directe Verarbeitung stärkemehlhaltiger Körnerfrüchte (Weizen,

[1]) Compt. rend. **124**, 645—648; Ann. chim. phys. [7] **11**, 71—78. — [2]) JB. f. 1885, S. 1382. — [3]) Chemikerzeit. **21**, 458—460.

Mais, Reis u. dergl.) auf Glucose wegen des grofsen Gehaltes dieser Früchte an Eiweifsstoffen, Oel und anderen Substanzen undurchführbar sei. Dagegen sei die directe Gewinnung von Glucose aus Kartoffeln (ohne vorhergehende Isolirung der Stärke) unzweifelhaft möglich, wenn auch die bisher angewandten Verfahrungsweisen die Aufgabe noch nicht befriedigend gelöst haben. *O. H.*

A. Jacobsen. Ueber die in Aether löslichen reducirenden Stoffe, die sich im Blute und in der Leber befinden[1]). — Bei der Extraction vom Blute und der Leber mit Aether wird ein reducirender Körper erhalten, welcher bei der Spaltung einen ätherunlöslichen Körper giebt. Dieser letztere ist gährungsfähig, dreht die Polarisationsebene nach rechts und bildet mit Formaldehyd ein Osazon, das bei 204 bis 206° schmilzt. Es ist wahrscheinlich eine Glucose. *Wr.*

N. Tarugi u. G. Nicchiotti. Beitrag zur Kenntnifs einiger Reactionen des Ferricyankaliums mit Glucose und ihre Anwendung in der volumetrischen Analyse[2]). — Eine *neutrale* Lösung von Ferricyankalium wird durch Glucose bei 100° auch nicht spurenweise reducirt; *Kalilauge für sich allein* bewirkt ebenfalls keine Reduction. Wenn die drei Ingredientien in Normallösungen zusammengebracht werden, so erfolgt die Reduction nach der Gleichung:

$$10\,Fe(CN)_6K_3 + 17\,KOH + 2\,C_6H_{12}O_6 = 10\,Fe(CN)_6K_4 + 2\,C_2H_3O_2K + 2\,K_2CO_3 + C_6H_{11}O_7K + 12\,H_2O.$$

Die Glucose wird zur einen Hälfte zu Essigsäure und Kohlensäure, zur anderen Hälfte zu Gluconsäure oxydirt. Die reducirte Menge Blutlaugensalz ist ziemlich genau der Zeit proportional, besonders wenn man 18 KOH statt 17 KOH anwendet, wodurch die Reactionsgeschwindigkeit vergröfsert, die Producte aber nicht verändert werden. Wenn $^1/_{10}$-Normal-Lösungen verwendet werden, so ändert sich die Zersetzungsgleichung, und es entstehen je nach der angewandten Kalimenge Gluconsäure und Essigsäure, oder aufserdem noch Kohlensäure. Mit $^1/_{40}$-Normal-Lösungen und viel Kali entsteht nur Gluconsäure. Die beobachteten Zersetzungen verwerthen die Verfasser zu folgenden mafsanalytischen Methoden: 1. *Bestimmung von Ferricyankalium.* 2 ccm Normal-Glucoselösung werden mit 17 ccm *n*-Kalilauge zum Sieden erhitzt und die Ferricyankaliumlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung zugesetzt. Die verbrauchten Cubikcentimeter enthalten 3,29 g des Salzes. — Oder man verfährt auf gleiche Weise mit 21 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge und

[1]) Chemikerzeit. 21, Ref. 62—63. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II, 131—153.

4 ccm $\frac{n}{10}$-Glucoselösung. Die verbrauchte Lösung von rothem Blutlaugensalz enthält dann 0,329 g Salz. — Oder man verwendet 19 ccm $\frac{n}{40}$-Kalilauge und 5 ccm $\frac{n}{40}$-Glucose. Die bis zu schwacher Gelbfärbung gebrauchte Ferricyankaliumlösung enthält 0,0822 g Salz. 2. *Bestimmung der Glucose.* 10 ccm *n*-Ferricyankalium und 17 ccm *n*-Kalilauge werden unter Kochen mit der Zuckerlösung bis zur Entfärbung versetzt. Die verbrauchten Cubikcentimeter der letzteren enthalten 0,36 g Glucose. — Oder 10 ccm $\frac{n}{10}$-Ferricyankalium mit 21 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge brauchen zur Reduction 0,0725 g Glucose. — Oder 10 ccm $\frac{n}{40}$-Ferricyankalium und 19 ccm $\frac{n}{40}$-Kali zeigen 0,0225 g Glucose an. 3. *Bestimmung des Kalis.* Wenn die in 1. angegebenen Glucoselösungen mit den in 2. angeführten Ferricyankaliumlösungen gekocht werden, so sind zur Entfärbung die aus 1. oder 2. ersichtlichen Kalimengen erforderlich. *O. H.*

P. A. Lamanna. Erkennung des Traubenzuckers in pathologischen Flüssigkeiten[1]). — Das Verfahren ist eine Modification der von Jaksch vorgeschlagenen Phenylhydrazinprobe. *Bl.*

Hugo Andres. Zur Frage der qualitativen Bestimmung des Zuckers[2]). — Verfasser hält die gebräuchlichen Reactionen zum Nachweis geringer Mengen Glycose im Harn für nicht genügend, besonders wegen der störenden Wirkung, die durch Harnsäure, Glycuronsäure, Kreatinin, Eiweifs, Pepton, sowie durch die Ausscheidungsproducte nach Medicamenten, wie Salicylsäure, Chloral etc., hervorgebracht wird. In allen Fällen ist der Vorschlag Pollaschek's, den Harn vor der Prüfung auf Zucker mit Thierkohle zu entfärben, von grofser Bedeutung. *Bl.*

C. Tanret. Ueber das Glucosaminhydrochlorid[3]). — Diese Verbindung zeigt Birotation[4]); ihre kalt bereitete Lösung dreht in frischem Zustande viel stärker nach rechts, als nach einiger Zeit. Es müssen also zwei Modificationen des Salzes existiren, die gewöhnliche, aus Wasser krystallisirte α-Modification mit stärkerem Drehungsvermögen und die bis jetzt nur in Lösung bekannte

[1]) Boll. chim. farm. **36**, 4; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 180. — [2]) Farmazeft. **5**, 641; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 250. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 802—805. — [4]) Winterstein, Ber. **27**, 3114.

β-Modification mit schwächerem, aber constantem Drehungsvermögen. Angesichts der unvollkommenen Uebereinstimmung früherer Angaben[1]) hat Verf. das Rotationsvermögen der β-Modification von Neuem bestimmt. Er findet $[\alpha]_D^{20} = +72{,}5^0$, ziemlich unabhängig von der Concentration; die theilweise Ersetzung des Lösungswassers durch Alkohol übt keinen Einfluſs. Die Lösungen müssen aber kalt oder bei gelinder Wärme bereitet werden, weil sie sich in der Hitze färben und an Rotation einbüſsen. Die α-Modification zeigte, wenn Lösung und Ablesung innerhalb vier Minuten bei 20° vorgenommen wurden, $[\alpha]_D = +100^0$. Um die β-Modification zu isoliren, löst man 1 Thl. des Salzes in 2 Thln. Wasser von 60° auf und gieſst die erkaltete Lösung unter Umrühren in ihr 10faches Gewicht absoluten Alkohols. Der aus mikroskopischen Kryställchen bestehende Niederschlag wird schnell abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Er hat dann unmittelbar nach der Auflösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 75^0$, nach einigen Stunden 72,5°, woraus folgt, daſs er zu einem Zehntel aus rückgebildeter α-Modification besteht. Diese krystallisirt monoklin[2]). Die β-Modification dagegen besteht nach Wyroubow's Untersuchung aus sehr zerbrechlichen mikroskopischen Blättchen, welche sicher dem *hexagonalen* System angehören. *O. H.*

Camille Vincent u. Delachanal. Biologische Darstellung von Lävulose aus Mannit[3]). — Eine dreiprocentige, mit Pepton und Mineralsalzen versetzte und sterilisirte Mannitlösung wurde mit „Sorboseferment“[4]) versehen und bei 30° stehen gelassen. Das Ferment entwickelte sich zu einer gelatinösen, dicken Membran, die nach und nach die ganze Flüssigkeit aufnahm. Aus der abgepreſsten Flüssigkeit konnte durch geeignete Behandlung *Lävulose*[5]) als Hauptproduct isolirt werden. Sie wurde durch ihr Reductions- und Drehungsvermögen (gefunden $[\alpha]_D = -100{,}39^0$) und ihr Osazon (Schmelzp. 205°) identificirt. *O. H.*

A. Matrot. Ueber die Umwandlung des Sorbits in Sorbose durch Mycoderma vini[6]). — Wenn man nach Pelouze[7]) Vogelbeersaft an der Luft stehen läſst, um den Sorbit in Sorbose überzuführen, so ist die Ausbeute an letzterer je nach Umständen sehr verschieden. Auf einer Probe, welche reichliche Mengen Sorbose lieferte, fand der Verfasser eine Vegetation von Myco-

[1]) Ledderhose, JB. f. 1876, S. 684; Tiemann, JB. f. 1886, S. 707; Hoppe-Seyler, Zeitschr. physiol. Chem. **20**, 507. — [2]) Bücking, JB. f. 1877, S. 438. — [3]) Compt. rend. **125**, 716—717. — [4]) JB. f. 1896, S. 177. — [5]) Vgl. JB. f. 1884, S. 938; f. 1887, S. 2240; f. 1890, S. 2125. — [6]) Compt. rend. **125**, 874—876. — [7]) JB. f. 1852, S. 654.

derma vini und in geringerer Anzahl Bacterien [1]). Bei gesonderter Prüfung mit sterilisirter Flüssigkeit erwiesen sich die Bacterien als unwirksam, während die Hefezellen die Oxydation bewirkten. Durch weitere Versuche kam Verfasser zu folgender Darstellungsmethode für die Sorbose. Der Vogelbeersaft wird durch alkoholische Gährung von gährungsfähigem Zucker befreit, dann in Cuvetten mit grofser Oberfläche mit Weinkahm reichlich besäet und in einem Wärmeschrank bei 30° aufgestellt. Der Fortschritt der Reaction wird durch Proben mit Fehling'scher Lösung verfolgt; wenn die Reduction nicht mehr zunimmt, ist die Umwandlung beendigt. Bei einer Oberfläche von 3 qdm für 1 Liter nimmt die Menge der Sorbose ungefähr um 10 g in 24 Stunden zu. Nach beendigter Gährung klärt man die Flüssigkeit mit Bleiacetat, fällt den Bleiüberschufs mit Schwefelsäure und dampft das Filtrat bis zur Syrupconsistenz ein, worauf die Sorbose auskrystallisirt. Auf gleiche Weise kann man aus reinem Sorbit oder aus den nicht krystallisirenden Rückständen von der Bereitung desselben Sorbose gewinnen. Man löst in Wein oder in künstlicher Nährflüssigkeit auf, so dafs die Lösung nicht über 10 Proc. Sorbit enthält. *O. H.*

Polysaccharide.

H. Ost. Das Drehungsvermögen und die Entwässerung der Maltose [2]). — Gegenüber den etwas höheren Angaben von Meifsl [3]), sowie von Brown, Morris und Millar [4]) hat Verf. das Drehungsvermögen der Maltose nochmals [5]) untersucht. Zum Abwägen benutzt er krystallisirte, krystallwasserhaltige Maltose, weil das Krystallwasser durch Erwärmen erst bei beginnender Zersetzung des Zuckers ausgetrieben werden kann, wodurch sich die abweichenden Angaben der anderen Autoren erklären. Seine Resultate fafst Verfasser in folgende Sätze zusammen: 1. Krystallisirte, exsiccatortrockene Maltose besitzt genau die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ und giebt im vollen Vacuum einer Quecksilberluftpumpe schon bei 95° genau 1 Mol. Wasser ab. 2. Das specifische Drehungsvermögen der wasserfreien Maltose (in 2- bis 20proc. Lösung) beträgt $[\alpha]_D^{20} = + 137{,}04°$. *O. H.*

James O'Sullivan. Notiz über Maltose [6]). — Für Maltose, die mit gefällter Diastase aus Stärke dargestellt, aus Alkohol

[1]) Vgl. Bertrand, JB. f. 1896, S. 177. — [2]) Chemikerzeit. **21**, 613—614. — [3]) JB. f. 1882, S. 1124. — [4]) Dieser JB. S. 1526; Chem. Soc. J. **71**, 109. — [5]) Chemikerzeit. **19**, 1727. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 112.

umkrystallisirt und sorgfältig getrocknet war, wurde das Drehungsvermögen $[\alpha]_j = +155{,}0$ bis $155{,}3^0$ gefunden[1]). 0,7198 g derselben reduciren im Mittel 1 g Kupferoxyd, was einem Reductionsvermögen von K = 63, dasjenige der Dextrose zu 100 angenommen, entspricht. Für das Reductionsvermögen einer aus Rohrzucker mittelst Invertase dargestellten krystallisirten Dextrose erhielt Verfasser die Werthe 101,4 und 102,4. — Beim Filtriren von Fehling'scher Lösung durch Papier bleibt stets eine gewisse, durch Auswaschen nicht zu entfernende, das Gewicht der Filterasche vermehrende Menge Kupfer im Filter zurück. *O. H.*

H. Ost. Ueber die Isomaltose[2]). — Verfasser findet, dafs die Condensation von Glucose zur Isomaltose Fischer's[3]) mit Schwefelsäure besser von statten geht als mit Salzsäure. 1 kg krystallisirte Glucose mit etwa 860 g Trockensubstanz läfst man mit einer Mischung von 500 g Schwefelsäure und 1000 g Wasser viereinhalb Monate lang bei Zimmertemperatur stehen, neutralisirt dann die verdünnte Lösung mit Calciumcarbonat, dampft auf 10 bis 12^0 Bx. ein und vergährt die unveränderte Glucose mit Prefshefe. Die vergohrene Flüssigkeit wird mit etwas Calciumcarbonat vorsichtig und nicht bis zur Syrupdicke eingedampft und fractionirt mit viel absolutem Alkohol, eventuell auch Aether gefällt. Man erhält etwa 30 Proc. des angewandten Zuckers an einheitlicher *Isomaltose*. Diese, bisher nur als Syrup erhalten, schmeckt schwach süfs, ist mit Bierhefe fast unvergährbar, besitzt ein muthmafsliches specifisches Drehungsvermögen[3]) $[\alpha]_D = +70^0$ und zwei Drittel des Reductionsvermögens der Maltose. Das *Osazon* hat im Auerlicht $[\alpha]_D = -20^0$. *O. H.*

A. Bau. Ueber Melibiose[4]). — Die untersuchte Melibiose[5]) war aus Melitriose (Raffinose) theils durch unvollständige Vergährung mit rein cultivirter Oberhefe (Sacch. cerevisiae, Typus Frohberg), theils durch schwache Inversion mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt worden. Krystallisirt konnte sie nicht erhalten werden. Das *Drehungsvermögen* ergab sich erheblich gröfser, als Scheibler und Mittelmeier[6]) angeben, nämlich im Mittel zu $[\alpha]_D = +136{,}17^0$. Bei der Inversion mit Schwefelsäure bilden sich wahrscheinlich Zersetzungsproducte der Fructose, welche das Drehungsvermögen der Melibiose herabmindern. Auch

[1]) Vgl. JB. f. 1872, S. 771; f. 1879, S. 841; f. 1880, S. 1013; f. 1882, S. 1124, sowie das vorstehende Referat. — [2]) Biederm. Centr. 26, 481—483 (Ausz.). — [3]) Vgl. Lintner u. Düll, JB. f. 1893, S. 892, welche das Drehungsvermögen doppelt so grofs angeben. — [4]) Chemikerzeit. 21, 185—188. — [5]) JB. f. 1889, S. 2058. — [6]) JB. f. 1890, S. 2146.

auf indirectem Wege kann man die Drehung der Melibiose berechnen, indem man entweder von der Drehung einer schwach invertirten Melitrioselösung diejenige der darin enthaltenen Fructose abzieht, oder indem man Melitrioselösung zuerst mit Oberhefe partiell vergährt, polarisirt, mit Unterhefe vollständig vergährt und abermals polarisirt. Nach beiden Methoden erhält man einen Werth von etwa $[\alpha]_D = + 139^0$, welchen der Verfasser für den zuverlässigsten hält. Das Reductionsvermögen gegen alkalische Kupferlösung wurde zu 90 bis 93 Proc. desjenigen der Maltose gefunden. Die *Kaliumverbindung* $KC_{12}H_{21}O_{11}$ und *Natriumverbindung* $NaC_{12}H_{21}O_{11}$ wurden dargestellt und analysirt. Auch mit Baryum, Strontium und Calcium wurden Verbindungen erhalten, die denen des Milchzuckers entsprechen. Melibiose wird von Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure invertirt, dagegen nicht von Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure. Zur Nachweisung der Melibiose dient ihre Unvergährbarkeit mit Oberhefe, Vergährung mit Unterhefe, Drehungsvermögen vor und nach der letzteren Gährung und Osazonprobe. Die quantitative Bestimmung wird durch den Unterschied im Extractgehalt der vergohrenen Lösungen ausgeführt. Die Melitriose findet praktische Anwendung bei der analytischen Feststellung einer Verfälschung der Oberhefe mit Unterhefe. *O. H.*

N. A. Orloff. Ueber den Gehalt an Melezitose in der Manna der Alhagi Camellorum [1]). — Verfasser hat festgestellt, dafs der Zucker, den diese Manna enthält, nicht Melezitose, sondern Saccharose ist. Melezitose ist der süfse Bestandtheil der Manna der Alhagi Manrorum. *Mt.*

Frühling u. Schulz. Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Producte, Nebenproducte und Hülfssubstanzen. Fünfte umgearbeitete und vermehrte Auflage, herausgegeben von Dr. R. Frühling. Zum Gebrauche zunächst für die Laboratorien der Zuckerfabriken, ferner für Chemiker, Fabrikanten, Landwirthe und Steuerbeamte, sowie für technische und landwirthschaftliche Lehranstalten. Mit 127 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig 1897. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. Die vorliegende fünfte Auflage des bekannten, in Zuckerlaboratorien unentbehrlichen Buches unterscheidet sich von den früheren namentlich durch eine Erweiterung und Verbesserung der einzelnen Abschnitte, z. B. der Capitel über Zucker, Melassen-Schlempekohle und künstliche

[1]) Chemikerzeit. **21**, 954.

Düngemittel, sowie durch Einfügung eines neuen Capitels über die Untersuchung des Melassefutters. Die Arbeitsmethoden sind genau und leicht faſslich beschrieben und durch zahlreiche ausgezeichnet ausgeführte Zeichnungen, sowie durch Beispiele erläutert. Nachahmenswerth ist insbesondere auch, daſs da, wo die Beschreibung eines Apparates mehrere Seiten umfaſst, die Zeichnung doppelt gebracht ist, so daſs das lästige Umschlagen erspart wird. Das Buch ist auch für Nichtchemiker bestimmt; dadurch wird der für den wissenschaftlich vorgebildeten Chemiker einigermaſsen beschämende receptmäſsige Charakter der Vorschriften erklärt. Die beschriebenen Methoden sind knapp, aber richtig erklärt. Nicht zutreffend erscheint die Bemerkung auf S. 5: „Der Rohrzucker besitzt in krystallisirtem Zustande keinerlei Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl.“ Der krystallisirte Zucker ist doppelbrechend und zeigt schon dadurch, abgesehen von der Absorption, eine deutliche Einwirkung auf polarisirtes wie unpolarisirtes Licht. Gemeint ist, daſs am krystallisirten Zucker eine Drehung der Polarisationsebene nicht zur Beobachtung gelangt. — Die Zahl der Freunde, die dieses Buch auch aufserhalb des engeren Kreises der Zuckerlaboratorien gefunden hat, wird durch diese, jetzt nur noch von Frühling herausgegebene Auflage wesentlich erweitert worden sein. *Bdl.*

A. Herzfeld. Ueber die Vorgänge bei der Krystallisation von Zuckerlösungen[1]). — Das specifische Gewicht des Zuckers, 1,6, ist von dem der etwas leichteren Mutterlauge so wenig verschieden, daſs schon eine mäſsige Bewegung hinreicht, die Krystalle schwebend zu erhalten. Dies ist von Bedeutung für die neuerdings in Aufnahme gekommene, von Wulff theoretisch begründete *Krystallisation in Bewegung.* Dabei entstehen gröſsere Krystalle, als beim Einkochen ohne künstliche Bewegung, weil viel häufiger und viel mehr Moleküle in diejenige Lage kommen, worin sie an vorhandene Kryställchen ankrystallisiren können. Je gröſser die anregende Masse ist, desto kürzer ist nach den Versuchen des Verfassers die zum Auskrystallisiren nöthige Zeit. In der Praxis wird thatsächlich nach der Bewegungsmethode eine sehr erhebliche Abkürzung der Krystallisationszeit erzielt. *O. H.*

J. H. Long. Ueber die Geschwindigkeit der Reduction von Eisenoxydalaun durch Zucker[2]). — In einer mit Eisenoxydalaun versetzten Lösung von Rohrzucker finden am Sonnenlicht oder in

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 221—224. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 683—698.

der Wärme Reduction des Eisenoxydsalzes und Inversion des Zuckers neben einander statt. Die erstere entspricht der Gleichung $Fe_2(SO_4)_3 + H_2O = 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O$. Der Sauerstoff oxydirt vorzugsweise die Lävulose des Invertzuckers. Die Oxydationsproducte sind nicht näher bekannt; doch hat der Verfasser eine schwache Kohlensäureentwickelung nachgewiesen. Durch die frei werdende Schwefelsäure wird die Leitfähigkeit der Lösung erhöht, so dafs sich der zeitliche Verlauf der Reduction durch Bestimmung des Widerstandes verfolgen läfst. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dafs der Uebergang von Rohrzucker in Invertzucker keine merkliche Abnahme des Leitungswiderstandes bewirkt. Verfasser benutzte zu seinen Versuchen vier Lösungen von verschiedenem Zuckergehalt; sie enthielten in 1 Liter 241 g Ammoniumeisenoxydalaun ($^1/_4$ Mol.) und 100, 200, 300 oder 400 g Zucker. Jede Lösung wurde in acht Flaschen vertheilt und diese gleichzeitig im Thermostaten bei 66° erwärmt; nach bestimmten Zeitabschnitten wurde jeweils eine Flasche herausgenommen, abgekühlt und der Widerstand ihres Inhaltes bestimmt. Nach vier bis acht Stunden war die Reduction des Eisenoxydsalzes beendigt. Um aus den gefundenen Widerständen den Reductionsbetrag abzuleiten, wurde für jede der vier Lösungen eine Serie von sechs Vergleichsflüssigkeiten untersucht, welche bei gleichem Zuckergehalt wie die $^1/_4$-Normal-Lösungen solche Mengen von Eisenoxydalaun, Ammoniumsulfat, Ferrosulfat und freier Schwefelsäure enthielten, wie sie durch stufenweise Reduction aus dem vorhandenen Eisenalaun entstehen konnten. Die bei 20° bestimmten Widerstände dieser Vergleichslösungen lieferten durch Eintragen in ein Coordinatennetz Curven, von denen die Reductionsgrade, welche den Versuchszahlen entsprechen, abgelesen werden konnten. Da in allen Fällen ein Ueberschufs von Zucker vorhanden war und nur eine kleine Menge desselben oxydirt wurde, so könnte man die Reaction als eine solche erster Ordnung betrachten nach der Formel:

$$K = \frac{1}{t}\, log\ nat.\ \frac{A}{A - x},$$

worin A die Menge des Ferrisalzes zu Anfang des Versuches und x die Menge des reducirten Salzes zur Zeit t bedeuten. Rechnet man die Werthe von K nach dieser Formel aus, so findet man, dafs sie nicht constant sind, sondern regelmäfsig vom Anfang bis zum Ende der Reaction wachsen. Die Geschwindigkeit der Reaction wächst mit der Zeit, und die Ursache der Beschleunigung liegt in dem Anwachsen der freien Schwefelsäure mit fortschreitender

Reduction. Die frei werdende Schwefelsäure ist aber proportional dem reducirten Eisenoxydsalz und kann daher durch x gemessen werden. Aufserdem zeigen die Werthe von K, dafs die Reactionsgeschwindigkeit mit dem Zuckergehalt wächst. Nimmt man den Zuckergehalt in ein und derselben Versuchsreihe als praktisch constant an, so erhält man eine neue Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K(B + x)(A - x),$$

worin B den Zuckergehalt bezeichnet. Durch Integriren erhält man:

$$Kt = \frac{1}{A + B} \log \frac{B + x}{A - x} + Const.$$

Oder wenn für $t = 0$ auch $x = 0$ ist:

$$Kt = \frac{1}{A + B} \log \frac{(B + x)A}{(A - x)B}.$$

Wenn man zur Vereinfachung der Rechnung $A = B$ setzt, dann ist:

$$K = \frac{1}{2At} \log \frac{A + x}{A - x}.$$

Nach dieser Gleichung berechnet, ergeben sich bei den Lösungen 1 bis 4 folgende Mittelwerthe für K:

0,000 008 02 0,000 014 65 0,000 022 5 0,000 029 1.

Bei der ersten Lösung mit 100 g Zucker war die Reaction unvollständig und das Resultat weniger zuverlässig. Die drei anderen Werthe aber verhalten sich genau wie 2 : 3 : 4, d. h. die Reductionsgeschwindigkeit ist der gelösten Zuckermenge proportional. In jeder Serie für sich sind die Werthe von K so übereinstimmend, als erwartet werden kann, und zeigen, dafs die gewählte Formel den Reactionsverlauf gut darstellt. *O. H.*

Bojuslav Raýman u. O. Šulc. Durch Metalle hervorgerufene Hydratation[1]). — 20proc. Lösung reinster Saccharose in einem Wasser von 1 bis $3{,}5 \times 10^{-6}$ Leitfähigkeit wird durch Kochen im Glasgefäfs selbst beim Durchleiten von Sauerstoff nicht zersetzt. Dagegen zersetzt sich die Lösung in einem besser leitenden Wasser, oder beim Kochen in Kupfer-, Silber- und Platingefäfsen selbst bei Luftabschlufs, am meisten bei Zusatz von Metallen in Staubform. Kocht man 50 ccm der Lösung mit 1 g Palladium, so tritt fast vollständige Inversion schon in 4 Stunden ein, bei Rhodium

[1]) Chemikerzeit. **21**, Rep. 241 (Auszug).

in 15, bei Osmium in 20 Stunden; Iridium verzögert die Inversion. Beim Kochen in Metallgefäfsen oder mit Metallstaub entstehen durch Congoroth nachweisbare Säuren, in deren flüchtigem Theil Ameisensäure und (durch den Geruch) Valeriansäure gefunden wurden. Die Temperatur ist von grofsem Einflufs; denn bei 60° wird die Lösung selbst durch Palladium nicht invertirt. — Beim Kochen der Zuckerlösung mit Metallstaub steigt ihre Leitfähigkeit schneller als ohne diesen; ebenso steigt die Leitfähigkeit des Wassers schon durch eine viertelstündige Berührung mit Metallstaub und zwar um so mehr, je gröfser sie vorher war, am wenigsten bei Iridium. — Die Verfasser schliefsen aus ihren Versuchen, dafs die Hydratation durch eine Erhöhung der Activität des Wassers bei Gegenwart von Metallen, das „Ionisiren", herbeigeführt werde, sowie durch die Säuren, welche in Folge von Sauerstoffumlagerung und in Folge einer Oxydation bei Gegenwart von Metallen aus Zucker entstehen. *O. H.*

L. Beaudet. Einwirkung der schwefligen und der hydroschwefligen Säure auf reine und unreine Zuckerlösungen[1]). — Aus den Versuchen des Verfassers geht hervor, dafs schweflige Säure auf reine Zuckerlösungen bei 55° während der ersten Stunden keinen bemerkenswerthen Einflufs besitzt, mit steigender Temperatur, sowie mit wachsender Acidität oder längerer Einwirkungsdauer nimmt jedoch die Zerstörung rasch zu. Sie nimmt andererseits ab bei der Concentration, wenn die Acidität pro 100 der Lösung constant bleibt und zu, wenn die Acidität pro 100 Zucker constant bleibt. Sehr geringe Mengen von Verunreinigungen hemmen die zerstörende Wirkung der schwefligen Säure. Hydroschweflige Säure hat weder auf reine noch auf unreine Zuckerlösungen eine zerstörende Wirkung. *Tr.*

Hoepke. Warum wirkt schweflige Säure in Rübensäften geringer invertirend als in reinen Zuckerlösungen[2])? — Verfasser führt, wie es Degener schon ausgesprochen, die geringere invertirende Wirkung der schwefligen Säure in unreinen Zuckerlösungen darauf zurück, dafs die schweflige Säure sich zum Theil mit vorhandenen Basen verbindet, während die an die Basen gebundenen Säuren frei werden. In solchem Falle frei werdende organische Säuren zeigen aber ein sehr gemindertes Inversionsvermögen. Die Wirkung solcher Säuren erfolgt nach einem specifisch eigenen

---

[1]) N. Zeitschr. Rübenzuckerind. **39**, 271—274; Ref.: Chem. Centr. **69**, I, 283. — [2]) Deutsche Zuckerind. **22**, 1025—1029; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 440—441.

Wirkungscoëfficienten, welcher Begriff sich deckt mit dem, was man unter Acidität oder auch relativer Affinität versteht. Verfasser berichtet über die Feststellung von Affinitätszahlen, die er nach einer eigenen Methode für eine Reihe von Säuren ermittelt hat. *Tr.*

E. Eschbaum. Zur Zersetzung des Zuckers durch concentrirte Schwefelsäure[1]). — Verfasser beobachtete, dafs stark eingedampfte Zuckerlösung sich mit concentrirter Schwefelsäure erst nach längerer Zeit färbt, weil beide sich nicht mit einander mischen. Wird dieselbe Zuckerlösung etwas verdünnt, so tritt die Zersetzung sofort ein; ebenso wenn man die concentrirte Zuckerlösung oder die Säure vor dem Zusammenbringen erwärmt. *O. H.*

E. Wörner. Bemerkungen hierzu[2]). — Die Schwärzung tritt auch mit concentrirter Zuckerlösung ein, wenn man sie mit der Schwefelsäure tüchtig mischt. Werden die Flüssigkeiten vorher auf — 15 bis — 20° abgekühlt, so tritt anfangs nur leichte Gelbfärbung ein, die allmählich in Braun bis Schwarz übergeht. *O. H.*

E. Eschbaum. Zu den Bemerkungen von E. Wörner[2]). — Verfasser hat nur demonstrirt, dafs beim *Durchrühren* dicker Zuckerlösung mit Schwefelsäure keine Schwärzung stattfinde. Werde auf andere Weise die Mischung erzwungen, so stehe der Zersetzung nichts mehr im Wege. *O. H.*

H. v. Feilitzen u. B. Tollens. Ueber angebliche Huminbildung aus Zucker durch Oxydation mit Kaliumpermanganat[3]). — Nach einer Angabe von Benni[4]) sollen bei der Oxydation einer Rohrzuckerlösung mit neutraler oder schwach alkalischer Permanganatlösung Humin, bezw. Huminsäure entstehen. Die Verfasser fanden bei einer Wiederholung der angegebenen Versuche, dafs als Oxydationsproducte Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure gebildet werden. Der braune Niederschlag aber besteht zum allergröfsten Theil aus Manganoxyden und Kali und enthält nur 0,5 bis 0,7 Proc. Kohlenstoff. *Huminsubstanz* wird bei dieser Reaction *nicht* gebildet. *O. H.*

Oskar Köhler. Löslichkeit von Salzen in Wasser und gesättigter Zuckerlösung, ein Beitrag zur Frage der Melassebildung[5]). — Die Löslichkeit des Zuckers in Gegenwart von Nichtzuckerstoffen wird durch längeres Erwärmen bedeutend erhöht, was eine stärkere Melassebildung bewirkt. Durch Parallelversuche bei

---

[1]) Chem. Centr. **68**, I, 688 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 689 (Ausz.). — [3]) Ber. **30**, 2581—2584. — [4]) Dissertation, Gielsen 1896; Zeitschr. f. Naturwissensch. **69**. — [5]) Chem. Centr. **68**, II, 240; nach Oesterr.-ung. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. **26**, 46—48.

31,25° C. wurde dargethan, dafs sich die meisten Salze leichter in Zuckerlösung als in Wasser lösen. Löslichkeit des Zuckers in 100 Thln. Wasser bei Gegenwart von

Kaliumacetat	324,8	Salpeter	224,7
Kaliumbutyrat	306,1	Kaliumsulfat	219,0
Kaliumcitronat	265,4	Natriumsulfat	183,7
Chlorkalium	246,5	Calciumacetat	190,3
Natriumacetat	237,6	Chlorcalcium	135,1
Kochsalz	236,3	Bittersalz	119,6
Soda	229,2		

Es scheinen die Salze melassebildend zu wirken, welche sich leichter in Zuckerlösung als in Wasser lösen. *v. Lb.*

H. Pellet. Ueber die Löslichkeit des Kalks in 10proc. Zuckerlösung [1]). — Eine Zuckerlösung löst bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur desto mehr Kalk, je concentrirter sie ist; bei höherer Temperatur nimmt die Löslichkeit ab, wenn ein Ueberschufs an Kalk vorhanden ist. Man mufs annehmen, dafs eine 10proc. Zuckerlösung, welche 10 bis 15 Proc. ihres Zuckergehaltes an Kalk bei gewöhnlicher Temperatur gelöst hält, beim Erhitzen auf 40, 50 oder 70° das Kalkhydrat und nicht ein unlösliches Saccharat ausscheidet. *Hf.*

Weisberg. Die Löslichkeit des Calciumsulfites in Zuckersäften [2]). — Dieselbe ist weit geringer, als man bisher annahm. Bei 18° lösen 100 ccm reines Wasser 0,0043 g, 10proc. Zuckerlösung 0,00825 g und 30proc. Zuckerlösung 0,008 g Calciumsulfit. Das Sulfit ist sehr unbeständig und oxydirt sich schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen zu dem (in Zuckerlösungen?) schwerer löslichen Sulfat. Daher enthielten nach 24stündigem Stehen 100 ccm der beiden Zuckerlösungen nur noch 0,0066 g, bezw. 0,0069 g schwefligsaures Calcium und 100 ccm der 10proc. Lösung nach anderthalb- bezw. zweistündigem Kochen am Rückflufskühler nur noch 0,0051 bezw. 0,0025 g. Für die Praxis der Zuckerindustrie sind letztere Erfahrungen mafsgebend. *O. H.*

J. Weisberg. Ueber die Löslichkeit des schwefligsauren und schwefelsauren Baryts in Zuckerlösungen [3]). — Das Baryumsulfit ist sowohl in Wasser als in Zuckerlösungen in der Kälte wie in der Wärme nahezu unlöslich. Das Baryumsulfat ist noch

---

[1]) Bull. de l'assoc. des chim. de sucre et distill. **14**, 700; Ref.: Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1897, S. 557—558. — [2]) Chemikerzeit. **21**, Rep. 9 (Ausz.). — [3]) Bull. de l'assoc. des chim. de sucre et distill. **14**, 560; Ref.: Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1897, S. 558—559.

weniger löslich, als das Sulfit. Bei den diesbezüglichen Versuchen wurden als Lösungsmittel reines Wasser, eine 10proc. und eine 30proc. Zuckerlösung verwendet. *Hf.*

G. v. Kries. Ueber die Ursache des Auftretens von Oxalsäure in den geschiedenen Säften[1]). — Nach Rümpler's Untersuchungen lösen Zuckerlösungen, die mindestens 1 Proc. Kalk als Zuckerkalk enthalten, Calciumoxalat schon bei gewöhnlicher Temperatur und sucht Rümpler darin den Hauptgrund der Inkrustation der Verdampfapparate der Rohrzuckerfabrikation. Nach Herzfeld liegt der Hauptgrund für das Auftreten der Oxalsäure in dem Gehalt der Säfte an kohlensauren Alkalien. Zur Prüfung der Frage, ob Herzfeld's Ansicht neben Rümpler's Beobachtung noch praktische Bedeutung hat, sind Versuche über das Verhalten des Calciumoxalats gegen verdünnte, kohlensaures Alkali enthaltende Zuckerlösungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt worden. Hieraus folgt, dafs zweifellos neben der Rümpler'schen Beobachtung für das Auftreten der Oxalsäure in den Säften die Erklärung ihre volle Berechtigung behält, dafs die Oxalsäure durch das kohlensaure Kali in gut aussaturirten Säften in Lösung gehalten oder durch Umsetzung aus dem Schlamm wieder ausgezogen worden ist. *Hf.*

Prinsen-Geerligs. Die reducirenden Stoffe des Zuckerrohres[2]). — Verf. widerlegt die Behauptungen von Du Beaufret und Manoury, diese Stoffe seien durch Baryt fällbare, unvergährbare Säuren. In Wirklichkeit enthält das unreife Zuckerrohr Invertzucker, das reife Rohrzucker und Glucose, aber keine oder fast keine Fructose, welche während des Reifens fortwährend abnimmt. Diese reducirenden Zucker sind stets völlig vergährbar und werden bekanntlich durch starke Basen zersetzt. *O. H.*

Derselbe. Ueber Entstehung und Vorkommen von Fructose [Lävulose][3]). — Dem von Pellet ausgesprochenen Zweifel gegenüber erhält Verfasser seine Angabe, dafs in *reifem* Zuckerrohr der reducirende Zucker nur aus Glucose bestehe, aufrecht. Die niedrige Polarisation der Melassen beweise nicht die Gegenwart von Fructose im ursprünglichen Zuckerrohrsaft, da Glucose durch längere Einwirkung kleiner Mengen von Alkalien theilweise in Fructose und Mannose übergehe. Hierzu sind nach dem Verfasser freie Alkalien (oder Kalk) nicht einmal erforderlich; vielmehr können auch Neutralsalze entsprechend ihrer Dissociation in

---

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1897, S. 755—757. — [2]) Chemikerzeit. 21, Rep. 9 (Ausz.). — [3]) Daselbst, Rep. 150 (Ausz.).

wässeriger Lösung die nämliche Umwandlung bewirken. Wenn 10 proc. Glucoselösung mit etwas Natrium- oder Kaliumacetat vorsichtig erwärmt wird, so sinkt die Drehung des (in seiner Menge unverändert bleibenden) reducirenden Zuckers bald auf etwa ein Drittel herab, und es sind neben Glucose auch Fructose und Mannose vorhanden. Das Zuckerrohr enthält keine Mannose, während die Rohrzuckermelassen bis 5 Proc. davon enthalten. Die theilweise Umwandlung von Glucose in Fructose durch Neutralsalze ist auch für die Frage der Entstehung der Fructose und des Rohrzuckers im Pflanzenreiche von grofser Wichtigkeit. *O. H.*

J. T. Crawley[1]) berichtet über einen Fall von *spontaner Verbrennung von Zuckersyrup.* — Bei der Bearbeitung von Rohsyrup trat Selbstentzündung ein, bei welcher die Temperatur über 200° C. stieg. Dadurch wurden 80 Proc. des vorhandenen Zuckers zerstört unter Bildung von *Ameisensäure* und *Essigsäure* (zusammen 3,8 Proc., Essigsäure vorherrschend), *Furfurol*, ferner *Caramel* verschiedener Art, z. B. auch unlösliche Caramels, sowie reichlich Zuckerkohle. Der Grund dieser eigenartigen Erscheinung konnte jedoch nicht aufgefunden werden. *Sm.*

Die *Fortschritte der Zuckerindustrie* in dem letzten Viertel 1896[2]). — Aus diesem zusammenfassenden Bericht sind folgende Notizen von chemischem Interesse zu entnehmen. Striegler empfiehlt eine Methode der *Titration des Kupferoxyduls* zur Bestimmung kleiner Mengen Invertzucker. Das gefällte Kupferoxydul wird auf einem besonders hergestellten Asbestfilter gesammelt, dann mit chromsaurem Kali unter Zusatz von etwas Salpetersäure oxydirt, die unverbrauchte Chromsäure mit überschüssigem schwefelsaurem Ammonium-Eisenoxydul reducirt und letzteres mit Chamäleonlösung zurücktitrirt. — Pellet schlägt vor, den Invertzucker durch viertelstündiges Erhitzen mit Fehling'scher Lösung im Wasserbade bei 85° zu bestimmen, wobei andere reducirende Substanzen nicht zur Wirkung kommen. Zur annähernden Bestimmung der gesammten reducirenden Verbindungen wird die Zuckerlösung mit der Fehling'schen Flüssigkeit eine Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt. — K. C. Neumann und Herles empfehlen aufs Neue die Anwendung von basisch salpetersaurem Blei statt des Bleiessigs zur Klärung dunkler Zuckerlösungen für die directe bezw. Inversionspolarisation. — Battůt erstattete auf dem im August 1896 zu Paris stattgefundenen internationalen

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 7, 538. — [2]) Dingl. pol. J. **303**, 212—215, 234—239, 258—263, 286—288.

Congrefs für angewandte Chemie einen umfangreichen Bericht über die Anwendung der Elektricität zur Reinigung der Zuckerfabriksproducte. Er kommt zu dem Resultat, dafs die *einfache Elektrolyse* mit Zink- oder Bleianoden keine lohnende Reinigung der Zuckersäfte, sondern nur eine ausgezeichnete Entfärbung bewirke. Zinkanoden sind ihrer geringeren Löslichkeit wegen solchen aus Blei vorzuziehen. Dagegen sei die *Elektrodialyse* mit Bleianoden ein vortreffliches Reinigungsverfahren, womit man die Zuckerfabriksproducte auf nahezu absolute Reinheit bringen könne. Im Laboratorium eigne sich die Elektrodialyse vorzugsweise zur Controle der Reinigungsstation und zur vollständigen Analyse der Masse. — Pellet und Barbet fanden in der Melasse von Zuckerrohr aufser vergährbarer Glucose auch *Raffinose*. — Nach Kobus besteht reifes Zuckerrohr von Java aus 76,23 Proc. Wasser, 0,6 Proc. Asche, 0,25 Proc. Eiweifs, 11,51 Proc. Mark, 10,7 Proc. Zucker und 0,49 Proc. Glucose. *O. H.*

Elektrolytische Zellsaftreinigung nach Schollmeyer und Huber[1]). — Aus einem diesbezüglich von A. Baudry verfafsten Bericht über die in der Zuckerfabrik von Stepanowka (Rufsland, Gouvernement Podolien) nach obigem Verfahren erzielten Resultate wäre Folgendes hervorzuheben. Der mit ca. 25 Proc. Kalk (mehr wirkt nachtheilig) versetzte, auf 80° C. gebrachte Diffusionssaft wird elektrolysirt und dabei durch Wechsel der Stromrichtung der auf den Anoden gebildete zähe, klebrige Niederschlag von Zeit zu Zeit abgestofsen. Der vorher schwarzrothe Saft entfliefst nach 15 bis 20 Minuten (längere Dauer ganz unvortheilhaft) mit schön gelblicher Farbe (80 Proc. Farbverlust). Nach Angabe über Verbrauch an Strom und Elektrodenmaterial werden die von der Saturation ab sich offenbarenden vortheilhaften Wirkungen der Elektrolyse aufgezählt und neben der Feststellung des Reinheitsquotienten vor und nach der Elektrolyse auch durch hier empfohlene detaillirte Saftanalysen und Studium der Zusammensetzung der Niederschläge (besonders bezw. stickstoffhaltiger Stoffe) erhärtet. Es zeigte sich, dafs die Elektrolyse (die allein, ohne Kalkzusatz, nicht genügt) beinahe dreimal mehr stickstoffhaltige Stoffe fällt als die gewöhnliche Defecation und dafs die durch kleine Mengen Kalk und Elektrolyse zusammen bewirkte Reinigung noch viel kräftiger ist als die ausschliefslich durch beträchtliche Mengen Kalk hervorgerufene. *Sch.*

Wilhelm Bersch. Die Saftreinigung mittelst Elektrolyse in

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **3**, 321—325.

der Campagne 1896/97[1]). — Umfangreiche, in der Lobkowitzer Zuckerfabrik zu Unter-Beřkowitz vorgenommene Versuche zeigen, dafs durch Anwendung der Elektrolyse die Möglichkeit vorliegt, bis zu 50 Proc. der sonst nöthigen Kalkmenge zu sparen. 100 Liter Saft gaben nur 0,94 kg Schlammtrockensubstanz. Der gewonnene Schlamm zeigt sich seines hohen Stickstoff- und Phosphorsäuregehaltes wegen als Düngemittel dem gewöhnlichen Saturationsschlamm bei Weitem überlegen. Die Menge des resultirenden Schlammes beträgt 3,5 bis 4 Proc. des Rübengewichtes. *Bs.*

J. L. Beeson. Studien über die Klärung von Zuckerrohrsaft[2]). — Auf Grund seiner Analysen kommt Verfasser zu folgenden Resultaten: Diffusion mit heifsem Wasser liefert einen reineren Saft als das Auspressen. Die Klärung des *Diffusionssaftes* mit Kalk bewirkt nur noch eine geringe Abnahme der Proteïnstoffe, dagegen eine kleine Vermehrung der Asche und der sogenannten Gummistoffe, also Abnahme des Reinheitscoëfficienten. *Prefssaft* hingegen erfährt durch Zusatz von Kalkmilch und Erhitzen eine erhebliche Reinigung. Die Eiweifs- und Gummistoffe des Zuckerrohrsaftes kann man eintheilen: 1. in solche, die mit Kalk unlösliche Verbindungen bilden, 2. in solche, die durch Hitze gefällt werden, und 3. solche, bei denen beides nicht zutrifft. Die Gummistoffe der dritten Classe sind durch salpetersaures Quecksilber und die Eiweifsstoffe durch Kupferhydroxyd fällbar. Die dritte Classe macht beinahe die Hälfte dieser Verbindungen in dem Zuckerrohrsaft aus, und es ist die Aufgabe des Zuckerchemikers, ein billiges, nicht giftiges Fällungsmittel dafür zu entdecken. *O. H.*

Georg Ranson. Verfahren zur Entfärbung des Zuckersaftes. D. R.-P. Nr. 91039[3]). — Man versetzt den Zuckersaft mit 2 bis 5 Proc. gereinigtem Baryumhyperoxyd, welches mit Wasser zu einer Milch von 20 bis 25° B. angerührt ist, wobei unter Zersetzung eines Theiles des Baryumhyperoxyds zu Baryumsaccharosat Sauerstoff frei wird, der den Farbstoff zerstört. Durch Einleiten von Kohlensäure wird eine weitere Menge Sauerstoff frei gemacht und das Baryum als Carbonat ausgefällt. (Das Bleichmittel ist hier offenbar Wasserstoffhyperoxyd.) *O. H.*

Derselbe. Entfärbung von Zuckersaft durch Wasserstoffhyperoxyd und Kohle. D. R.-P. Nr. 91904[4]). — Zuckersaft von 25° B. wird mit 1 bis 2 Proc. Kohlenpulver und 1 bis 5 Proc. durch

---

[1]) Oesterr.-ung. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. **26**, 41—46; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 239. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 56—61. — [3]) Patentbl. **18**, Auszüge 238. — [4]) Daselbst, Auszüge 392.

Kalkwasser neutralisirter Wasserstoffhyperoxydlösung versetzt. Nach fünf- bis sechsstündiger Ruhe erhitzt man den Saft auf 80 bis 90° und filtrirt durch Leinwand. In Folge dieses Verfahrens soll sich auch die Klebrigkeit des Zuckersaftes verringern und dadurch die Krystallisation begünstigt werden. *O. H.*

Vivien. Ueber Ranson's neues Entfärbungsverfahren für Zuckersäfte [1]). — Dieses Verfahren, das 70 bis 90 Proc. der Farbstoffe entfernen und die Reinheit um 2 Proc. aufbessern soll, benutzt hydroschweflige Säure im Entstehungszustande und Wasserstoffhyperoxyd. Auf die schwefligsauer gemachte Lösung läfst man bei 50° Zinkstaub einwirken. Es verbleibt 0,2 bis 1,5 g Acidität auf 1 Liter Lösung. Die darin enthaltenen löslichen Sulfite oxydirt man mit Wasserstoffhyperoxyd (aus Baryumhyperoxyd und Phosphorsäure in kleinem Ueberschufs) zu Sulfaten und fällt letztere mit Baryt aus. *O. H.*

Georg Kafsner. Verfahren der Abscheidung von Zuckerarten als Bleisaccharate durch Filtration. D. R.-P. Nr. 94127 [2]). — Man filtrirt die Lösungen von Rohrzucker oder Glucose systematisch durch feuchte Schichten oder Fällungen aus Bleioxyd, Bleihydroxyd oder Verbindungen, welche diese Körper liefern, z. B. Plumbite der Alkalien oder Erdalkalien, Bleisuboxyd oder Calciumplumbat. Der Zucker bleibt als Bleisaccharat zurück. Saure Melasse wird vorher mit Kalk neutralisirt. Man kann das Verfahren auch zur Trennung von Rohrzucker und Glucose benutzen, da letztere viel leichter als ersterer von Bleioxyd gebunden wird und daher in den zuerst durchflossenen Schichten nur Glucose bleibt. *O. H.*

Georg Kafsner. Fortschritte in dem Verfahren zur Gewinnung und Trennung von Rohrzucker und anderen Zuckerarten aus unreinen, fremde Stoffe enthaltenden Zuckerlösungen, wie z. B. aus Melasse, Pflanzensäften u. dergl. [3]). — Die Abhandlung enthält eine kritische Besprechung der verschiedenen von dem Verfasser und von A. Wohl vorgeschlagenen Verfahren zur Entzuckerung der Melasse mit Bleioxyd. Dabei wird ein neues, gleichfalls zum Patent angemeldetes, auf *Diffusion* beruhendes Verfahren mitgetheilt. Bleisaccharatbrei wird mit Bleioxyd zusammengeknetet und mit Melassenlösung zu einer plastischen Masse angefeuchtet, woraus man Stücke prefst, die bald erhärten. Die Stücke schichtet man locker in Diffuseure und behandelt sie

[1]) Chemikerzeit. **21**, Rep. 109 (Ausz.). — [2]) Patentbl. **18**, Auszüge 846. — [3]) Dingl. pol. J. **303**, 19—23.

nach dem Gegenstromprincip mit Zuckerlösung (Melassenlösung), woraus sie den Zucker aufnehmen. Dann werden die Stücke in denselben Apparaten mit gekalktem Wasser ausgewaschen. *O. H.*

Georg Kafsner. Neuerungen im Verfahren zur Entzuckerung zuckerhaltiger Flüssigkeiten [1]). — Wird Rohrzuckerlösung mit etwas mehr als 2 Mol. fein vertheiltem Bleioxyd oder Bleihydroxyd gelinde erwärmt, so wird sehr schwer lösliches *Bleisaccharat* ausgefällt. *Dextrose* erfordert $1^1/_2$ bis 2 Mol. Bleioxyd und wird aus einer Mischung mit Rohrzucker vor diesem ausgefällt. Die Saccharate werden bei der Behandlung mit Wasser und Kohlensäure unter Bildung von basischem Bleicarbonat zersetzt. *Tf.*

Alfred Wohl. Entzuckerung von Melasse mit gelbem Bleioxyd. D. R.-P. Nr. 92910 [2]). — Die schwefelgelbe Modification des Bleioxyds verbindet sich bedeutend schneller als die rothe mit dem Zucker zu Bleisaccharat. Man erhält die gelbe Modification durch Weitererhitzen des beim Brennen von Bleicarbonat entstehenden Massicots bei Temperaturen oberhalb 500°, bis das Oxyd glüht. Sie mufs dann durch Nafsmahlen zerkleinert werden, da sie beim Trockenmahlen in die unwirksame rothe Modification übergehen würde. Die Melasse wird mit 100 bis 150 Proc. Bleioxyd (auf den Zucker bezogen) verrührt. *O. H.*

Derselbe. Melassenentzuckerungsverfahren mittelst Bleioxyds. D. R.-P. Nr. 92920 [3]). — Die Melasse wird mit weniger als 3 Thln. Wasser verdünnt, bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur mit dem Bleioxyd zusammengemahlen, bis sie sich zu verdicken beginnt, dann in Sammelgefäfse abgelassen. *O. H.*

Derselbe. Verfahren der Entzuckerung zuckerhaltiger Lösungen durch Bildung von Bleisaccharat und unter Benutzung von Alkali. D. R.-P. Nr. 92921 [3]). — Um die Reaction des Bleioxyds mit den Salzen der Melasse zu verhindern, welche bis 20 Proc. Bleioxyd beansprucht, wird von vornherein die Alkalität der zu entzuckernden Lösung durch Zusatz von Kalihydrat so hoch gebracht, als sie durch die Reaction mit Bleioxyd werden würde. Auf Rübenzuckermelasse wendet man 1 bis 2 Proc. Kalihydrat und 75 Proc. gelbes Bleioxyd an, wobei der Zucker innerhalb zweier Stunden gebunden wird. Das zugesetzte Kali vermehrt die Ausbeute bei der Verarbeitung der Schlempelauge auf Pottasche. *O. H.*

Derselbe. Regeneration der aus Bleisaccharat erhaltenen

---

[1]) Oesterr.-ung. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. **25**, 800—801; Ref.: Chem. Centr. **67**, II, 1140. — [2]) Patentbl. **18**, Auszüge 538. — [3]) Daselbst, S. 556; ausführlich: Biederm. Centr. **26**, 114—119.

bleihaltigen Niederschläge zu Bleioxyd [1]). — Der Bleischlamm, wie er bei der Verarbeitung der Melasse erhalten wird, wird unter Luftzutritt bei Temperaturen vorgebrannt, die unter dem Schmelzpunkte des Bleies liegen, damit ein Zusammenschmelzen des durch Reduction aus Bleioxyd erhaltenen Bleies vermieden wird. Erst hierauf wird stärker erhitzt. Das so dargestellte Bleioxyd ist schwefelgelb und gegen Zuckerlösung sehr wirksam. *Hz.*

H. R. Langen. Verfahren zum Entzuckern von Melasse durch Baryumhydroxysulfid unter Wiedergewinnung der Nebenproducte. D. R.-P. Nr. 92712, Zusatzpat. Nr. 94101, 94102 [2]). — Bei diesem Verfahren wird das zur Fällung des Zuckers als Baryumsaccharat benutzte Baryumhydroxysulfid vollkommen wiedergewonnen, so dafs ein Kreisprocefs entsteht. Nach dem ersten Zusatzpatent wird zur Fällung eine äquivalente Mischung von Baryumhydroxysulfid und Alkalilauge verwendet, und nach dem zweiten Zusatzpatent wird die Schlempelauge zur Ausfälluug darin vorhandenen Baryts mit Kaliumsulfat versetzt. *O. H.*

A. Lam. Einiges aus der Praxis der Nahrungsmitteluntersuchung [3]). — Eine eigenthümliche Selbstinversion von Zuckerlösung beobachtete der Verfasser bei einem gelben Rohrzucker, bei dem die Polarisation constant bis zur Umkehrung der Richtung abnahm. Verfasser gelang es, als Ursache einen Mikroorganismus aufzufinden, den er in Reincultur isoliren konnte. *Bl.*

Franz Herles. Zur Frage über die Anwesenheit von optisch activen Stoffen in den Rüben und über deren Bestimmung [4]). — Die in der Literatur vielfach gemachten Angaben über Differenzen zwischen Alkohol- und Wasserdigestion sind fast alle auf die Anwesenheit von optisch activen Nichtzuckerstoffen zurückzuführen. Man hält allgemein die Alkoholdigestion für brauchbarer, obgleich es in den seltensten Fällen möglich ist, in dem Extracte der Wasserdigestion solche active Stoffe nachzuweisen. Es giebt nun Rüben, welche durch Alkohol fällbare, optisch active Stoffe enthalten, so dafs zwischen Alkohol- und Wasserdigestion Differenzen bis über 1 Proc. auftreten können, andererseits giebt es auch in den Rüben solche active Stoffe, die sich in Alkohol lösen, oder auch solche, die nur im Extract von der Wasserdigestion auftreten. Verfasser verlangt daher, wenn es sich in Rüben um den Nachweis der Anwesenheit von optisch activen Stoffen handelt,

[1]) D. R.-P. Nr. 90307; Patentbl. **18**, 169. — [2]) Patentbl. **18**, Auszüge 500, 762; Monit. scientif. [4] **11**, Patente 38; Franz. Pat. Nr. 255041. — [3]) Chemikerzeit. **21**, 56. — [4]) Zeitschr. Zuckerind. Böhm. **21**, 302—305; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 726.

neben der alkoholischen und wässerigen Polarisation des Saftes auch noch die Clerget'sche Inversionspolarisation zur Prüfung des Extractes vor der Wasserdigestion zu verwenden. Die Ansichten des Verfassers finden einen Beleg in praktischen Beispielen. *Tr.*

J. Hendrick. Untersuchungen über die Zusammensetzung von Rüben und die Beeinflussung derselben durch die Düngemittel, sowie eine Methode zur Analyse der Rüben[1]). — Es sei auf das Original verwiesen. *Brt.*

Le Docte. Ueber Rübenanalyse[2]). — Die Digestion nach Kaiser-Sachs giebt vorzügliche Resultate. *Bl.*

Grégoire. Ueber Rübenanalyse[3]). — Verfasser kommt ebenfalls zum Resultat, dafs die Sachs-Le Docte kalte Digestion für gesunde Rüben sehr empfehlenswerth ist. Bei abnormen, vertrockneten Rüben giebt nur die alkoholische Extraction richtige Zahlen. *Bl.*

Graftiau. Zuckerbestimmung in der Rübe[4]). — Nach Verfassers Versuchen giebt das Verfahren von Kayser und Lewenberg zu niedrige Resultate; die Pellet'sche kalte Digestion giebt annähernd richtige Zahlen nur in Folge von Fehlercompensationen. Die heifse Digestion giebt richtige Resultate. *Bl.*

W. K. Gird. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes wässeriger Zuckerlösungen[5]). — Die Vorrichtung besteht aus einem cylindrischen, mit starkem Fufs versehenen und oben conisch erweiterten Gefäfs mit seitlich angebrachter Ablaufvorrichtung. Letztere, in Gestalt eines aufwärts, dann wieder abwärts gebogenen Rohres, ist in der Mitte der Höhe des Cylinders angelöthet und oben mit einer kleinen Oeffnung versehen, welche eine Heberwirkung des Rohres verhindert. Nach Vornahme der Spindelung kann man die zur Polarisation dienende Menge Flüssigkeit bequem dem Ablaufrohr entnehmen. In diesen Cylinder, der also immer bis zur gleichen Höhe gefüllt ist, wird das Aräometer eingesenkt. Da das Ablesen bei gefärbten Flüssigkeiten erheblich erschwert ist, so ist an dem cylindrischen Gefäfs oben seitlich ein Zeiger angebracht, dessen Spitze genau fünf Grade des Aräometers über dem Flüssigkeitsspiegel steht. Zu dem mittelst Zeiger gefundenen Werth müssen daher noch 5^0 addirt werden, um die richtige Zahl zu finden. *Hf.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 213. — [2]) Sucrerie Belge **25**, 309; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 75. — [3]) Bull. ass. Belg. chim. **10**, 414; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 75. — [4]) Bull. ass. Belg. chim. **10**, 354; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 45. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 677; Ref.: Zeitschr. anal. Chem. **36**, 308.

J. C. Boot. The determination of the specific gravity of molasses[1]). — Verfasser hat die Methode von Sidersky[2]) in folgender Weise modificirt. Die im Heifswassertrichter erhitzte Melasse wird in eine 50 ccm-Flasche bis ca. 1 ccm von der Marke eingefüllt und nach dem Erkalten bis auf 15° mit einer Kaliumcarbonatlösung von 1,40 spec. Gew. bis zur Marke aufgefüllt. Man wägt und findet das specifische Gewicht durch Division des Rauminhaltes des Pyknometers in das Gewicht der Melasse vermehrt um das der Kaliumcarbonatlösung. Da die Melassen nahezu das spec. Gew. 1,4 besitzen, wird durch die Kaliumcarbonatlösung kein merklicher Fehler verursacht. *Mt.*

Cottrait. Bestimmung des Krystallgehaltes einer auf Korn gekochten Masse[3]). — Zu 100 g des gekochten Saftes fügt man 50 g einer gesättigten Lösung von Zucker in alkoholischer Salzsäure, deren Säuregehalt T bekannt ist. Diese Lösung enthält etwa 50 Proc. Alkohol und ist acht bis zehn Tage haltbar. Man rührt mit einem Spatel um, bis die Krystalle vom einhüllenden Syrup befreit erscheinen, und filtrirt durch einen mit Drahtnetzscheibe ausgerüsteten Trichter in eine tarirte und evacuirte Flasche. Wenn ungefähr die Hälfte des Syrups durchgelaufen ist, wägt man ihn und bestimmt seinen Säuregehalt t. War der gekochte Saft neutral, so ist $t : T = Q : Q'$, wenn Q das Gewicht des Filtrats und Q' das Gewicht des ganzen ursprünglichen Syrups, vermehrt um die 50 g zugefügter alkoholischer Lösung, bedeutet. Daraus folgt:

$$Q' = \frac{Q \cdot T}{t}$$

und das Gewicht der Krystalle:

$$K = 100 - \left(\frac{Q\,T}{t} - 50\right).$$

Das Verfahren ist rasch ausführbar und giebt ein mit der Praxis übereinstimmendes Resultat. *O. H.*

Theodor Koydl. Ueber Klärmethoden zu Zwecken der Inversionsmethode[4]). — Bei anormalen Melassen und Osmosewässern, bei denen behufs Klärung die Methode mit Kohle oder Blutkohle nicht zum Ziele führt, werden basischer Bleiessig oder noch besser basisches Bleinitrat verwendet. Verfasser hat nun

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 415. — [2]) Zeitschr. Rübenzuckerind. 1881, S. 192. — [3]) Monit. scientif. [4] **11**, 248 (Auszug aus Sucrerie Belge **24**, 540). — [4]) Zeitschr. Zuckerind. Böhm. **21**, 639—672; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 533.

den Einfluſs der verschiedenen Klärmittel auf das optische Verhalten des Zuckers geprüft und die Einwirkung der Klärmittel auf optisch active Nichtzuckerstoffe studirt. Als Stoffe der letzteren Gattung prüfte er Weinsäure, Aepfelsäure, Asparaginsäure, Arabinsäure, Raffinose, Invertzucker, dessen Zersetzungsproducte durch CaO, Ueberhitzungsproducte des Zuckers und deren Zersetzungsproducte durch CaO, sowie Dextran. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, daſs das basische Bleinitrat viel energischer als Fällungsmittel wirkt als Bleiessig und daſs ein Ueberschuſs des ersteren nicht so nachtheilig ist wie ein solcher des letzteren. Das basische Bleinitrat dürfte sich nicht bloſs für die Inversionsmethode, sondern auch für die directe Polarisationsmethode empfehlen. *Tr.*

Julius Diamant. Ueber die Polarisation von Melassen und Osmosewässern[1]). — Um in Melassen und Osmosewässern, die behufs Polarisation mittelst Bleiessig geklärt sind, das Blei, welches bei der Polarisation von Nachtheil ist, zu entfernen, verwendet Verfasser Zinkstaub. Durch den Zinkstaub wird das Blei momentan und quantitativ abgeschieden und man erhält ein vollständig bleifreies Filtrat, welches aufserdem noch heller ist als die bloſse mit Bleiessig geklärte Flüssigkeit. Die durch dieses Verfahren bedingte Anwesenheit von Zinksalzen in den zu polarisirenden Lösungen ist nach Versuchen des Verfassers ohne jeden Einfluſs auf das Drehungsvermögen. *Tr.*

Rudolf Hefelmann. Zur Beurtheilung der Fruchtsäfte und Fruchtsyrupe des Handels und über den Nachweis der Salicylsäure in denselben[2]). — Die Fruchtsyrupfabriken verarbeiten nicht frische Früchte, sondern anderwärts hergestellte Rohsäfte, die zur Conservirung etc. mit mindestens 15 Proc. Alkohol versetzt sind; beim Kochen zu Syrup bleiben 2 bis $2^1/_2$ Vol.-Proc. Alkohol in den „reinen Fruchtsyrupen“, was, wenn der Alkohol rein ist, nicht beanstandet werden kann. Fremde unschädliche Farbstoffe für Limonadensyrupe erscheinen zulässig, wenn die Syrupe als „Syrupe für Brauselimonaden“ declarirt sind. Verfasser ist gegen ein generelles Verbot des Zusatzes von Saccharin, Salicylsäure und Zuckerarten, wenn die Syrupe als Kunstproducte declarirt sind. Für Salicylsäure fordert Verfasser die Festsetzung eines Grenzwerthes von 0,025 Proc. Der Nachweis der Salicylsäure geschieht zweckmäſsig durch einfache Destillation, oder im Dampfstrom

---

[1]) Chemikerzeit. **21**, 981—982. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 171—176; Ref.: Chem. Chentr. **68**, II, 228—229.

Die Eisenchloridreaction für sich genügt nicht, da diese auch bei nichtsalicylirten Säften eintritt; man mufs die Salicylsäure in Substanz isoliren können. *Bl.*

E. Pflüger. Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Zuckers als Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Quelle der Muskelkraft[1]). — Der Verfasser hat die Allihn'sche Bestimmungsmethode in folgender Weise abgeändert. 30 ccm Allihn'scher Lösung werden in ein 300 ccm fassendes Becherglas gebracht, mit 2,30 ccm Kupfersulfatlösung (36,6 g zu 500 ccm Lösung gelöst), 3,60 ccm Wasser und 4,25 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit gemischt, dann wird das Becherglas genau 30 Secunden in siedendes Wasser getaucht und darauf sofort 145 ccm Wasser zugefügt, worauf man unmittelbar filtrirt. Alsdann wäscht man mit 100 ccm Wasser, zweimal mit 96 proc. Alkohol, zweimal mit absolutem Aether und trocknet bei 120°. Bei sehr geringem Zuckergehalt giebt die Bestimmung zu niedrige Resultate; von 0,05 bis 0,5 Proc. ist sie genau. *v. Lb.*

K. B. Lehmann. Neue Zuckerbestimmungsmethode[2]). — Die mit bestimmtem Ueberschufs Fehling'scher Lösung gekochte Zuckerprobe wird absitzen gelassen oder filtrirt und in einem aliquoten Theil das unverbrauchte Kupfer jodometrisch titrirt. — *Eine neue einfache jodometrische Zuckerbestimmung*[3]) und *Ueber eine Modification der Allihn'schen Zuckerbestimmung*[4]) desselben Verfassers behandeln dasselbe Thema. *Bl.*

E. Votocek und O. Laxa. Vereinfachte Kupferoxydul-Reductionsmethode bei der Invertzuckerbestimmung[5]). — Das im Platintiegel von Gooch gesammelte Kupferoxydul wird durch Einstellen des glühend gemachten Tiegels in eine Atmosphäre von Methylalkohol zu Kupfer reducirt. *Bl.*

A. Leys. Ueber die Bestimmung des Invertzuckers[6]). — Dafs der durch Fehling'sche Lösung erzeugte Niederschlag von Kupferoxydul häufig gelb bleibt und dann die Flüssigkeit nicht klar werden will, rührt von einer zu sauren Reaction der Invertzuckerlösung her und wird leicht durch vorheriges Neutralisiren vermieden. *Bl.*

---

[1]) Pflüger's Arch. **66**, 635—640. — [2]) Pharm. Post **30**, 331; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 233. — [3]) Arch. Hyg. **30**, 267; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 250. — [4]) Pharm. Centr.-H. 1897, S. 258; Ref.: Russ. Zeitschr. Pharm. **36**, 249. — [5]) Veštnck král. české společnosti nauk 1897, II. Cl., Nr. 26, S. 1; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 324. — [6]) J. Pharm. Chim. [6] **4**, 488—490; Bull. soc. chim **17**, 255.

R. Andrlik. Quantitative Bestimmung des Invertzuckers nach Peška's Methode und die Verwendbarkeit derselben in der Zuckerpraxis[1]). — Peška's Verfahren[2]) ist in der Zuckerpraxis brauchbar und zwar für directe Bestimmung des Invertzuckers in der Rübe und den Schnitzeln, hingegen für Rohrzucker, Füllmasse und Dicksaft nur mit der Abänderung, dafs anstatt 100 ccm der Peška'schen Oxydationsmischung blofs 10 ccm durch Zufliefsen der zu prüfenden Lösung zu entfärben sind, da für 100 ccm bis zu 1 Liter von der Lösung diese invertzuckerarmen Massen verbraucht würden. Auch für die qualitative Prüfung der Füllmassen auf Invertzucker ist das Verfahren anwendbar. Verfasser hat Bestimmungen von Lösungen, die nur Invertzucker, und solchen, die diesen in geringerer Quantität neben grofsen Rohrzuckermengen enthielten, durchgeführt und Curven construirt, deren Abscissen den in 100 ccm Lösung enthaltenen Invertzucker, und deren Ordinaten die Anzahl Cubikcentimeter anzeigen, die zur Entfärbung von 100, resp. 50, resp. 10 ccm Peška'scher Lösung verbraucht werden. Eine Curve gilt bei Anwendung von 100 ccm Peška'scher Oxydationsflüssigkeit für reine Invertzuckerlösung, die zweite für Invertzuckerlösung bei Gegenwart von 10 g Rohrzucker in 100 ccm Flüssigkeit, eine dritte für 50 g Oxydationsflüssigkeit und ebenfalls 10 g Rohrzucker in 100 ccm Lösung; drei weitere Curven gelten für 10 ccm Peška'scher Lösung für kleinere Invertzuckermengen bei Abwesenheit bezw. Gegenwart von Saccharose. Aus dem Verlauf und Vergleich der Curven ergiebt sich, dafs Invertzucker in verdünnter Lösung einen kleineren Wirkungswerth hat als in concentrirter und dafs derselbe für alle Curven verschieden ist. Nach Peška kommt hinsichtlich der Reductionswirkung auf seine Flüssigkeit 1 g Saccharose 2,4 bis 2,9 mg Invertzucker gleich, hingegen fand Verfasser, dafs reine Saccharose für sich kaum eine Wirkung ausübt, und dafs dieselbe bei Anwesenheit von Invertzucker um so mehr mit angegriffen wird, je verdünnter in Bezug auf Rohrzucker und je concentrirter in Bezug auf Invertzucker die Lösung ist. Verfasser beschreibt die Ausführung der Analyse bei Rüben, Schnitzeln und Füllmasse. Indem man die Lösung des Untersuchungsmaterials nach Klärung mit Bleiacetat etc. auf den in den Curventafeln berücksichtigten Rohrzuckergehalt verdünnt, kann man nach der zur Entfärbung der Peška'schen Lösung verbrauchten Flüssigkeitsmenge den Invertzuckergehalt direct aus der entsprechenden Curve ablesen. *Bl.*

---

[1]) Zeitschr. Zuckerind. Böhm. **21**, 569—583. — [2]) Daselbst **7**, 372.

William H. Krug. Neuberechnung der Wein'schen Tabelle, bei der die Stärke aus dem gefundenen Kupfer unter Zugrundelegung des Factors 0,92 bestimmt wird[1]). — Bei der ursprünglichen Tabelle von Wein liegt der Factor 0,90 zu Grunde. Nach Nägeli, der für die Stärke die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ annimmt, berechnet sich der Factor zu 0,918, während Ost den Factor 0,925 ermittelte. Wiley empfiehlt daher als Factor das Mittel aus den beiden zuletzt angeführten Zahlen und ist dieses Mittel (0,92) bei der vom Verfasser berechneten Tabelle zu Grunde gelegt. *Tr.*

Woy. Tabelle zur Bestimmung der Zuckerarten durch Reduction Fehling'scher Lösung nach Kjeldahl für Kupferoxyd als Wägungsform berechnet[2]). — Für die Berechnung sind als Atomgewichte angenommen für Kupfer 63,44, Sauerstoff 16 und

$$log \frac{Cu}{Cu\,O} = 0{,}90232.$$

Die Kupferlösung enthält 69,278 g krystallisirtes Kupfersulfat in 1 Liter, die Natronlauge 130 g reines Natronhydrat; das Seignettesalz ist gepulvert für jede Bestimmung besonders abzuwiegen. Von diesen Reagentien sind zu nehmen: für 15 ccm Fehling'scher Lösung 2,6 g Seignetteselz, 7,5 ccm Natronlauge, 7,5 ccm Kupferlösung, für gröfsere Mengen Fehling'scher Lösung in gleichem Verhältnifs wie diese steigende Mengen. Die Fällung erfolgt in nachstehender Weise: Das Seignettesalz wird in einem Erlenmeyerkolben von ca. 150 ccm Inhalt durch die Natronlauge gelöst, die Kupfersulfatlösung und die zu fällende, entsprechend verdünnte Zuckerlösung hinzugegeben, zu 100 ccm aufgefüllt, das Kölbchen in ein kochendes Wasserbad eingestellt und genau 20 Minuten erhitzt, das abgeschiedene Kupferoxydul sofort filtrirt. Während des Erhitzens wird zur Abhaltung des Luftsauerstoffs Wasserstoff oder Leuchtgas durch die Flüssigkeit geleitet. — Die Tabelle giebt für 15, 30 und 50 ccm Fehling'scher Lösung die Milligramm Kupferoxyd und die diesen entsprechenden Werthe für Kupferoxyd, Dextrose, Lävulose, Invertzucker, Galactose, Lactose und Maltose an. *Hf.*

K. Farnsteiner. Zur Ueberführung des Kupferoxyduls in das Oxyd bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung[3]). — Da Bremer die Genauigkeit der Ueberführung des Oxyduls in Oxyd im Asbestfilterröhrchen bezweifelt, bringt Verfasser eine Anzahl stimmender,

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 452—454. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 445—463. — [3]) Forschungsber. über Lebensm. **4**, 169—171; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 435.

von vier verschiedenen Analytikern ausgeführter Analysen. Zur Controle wurde das Oxyd wieder reducirt (mittelst im CO_2-Strome verdampften Formaldehyds) und abermals oxydirt. Die Brauchbarkeit des Asbestfilterröhrchens ist nicht geringer als die des Goochtiegels. Die Reduction wurde mit Benutzung eines durch Abbildung veranschaulichten Apparates durchgeführt. *Bl.*

G. Ambühl. Zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung nach Fehling-Allihn[1]). — Verfasser zeigt, dafs bei directer Wägung des getrockneten Kupferoxyduls, anstatt dasselbe zu Metall zu reduciren, nur ein ganz geringes, für Bestimmungen, die nicht absolut genau sein müssen, zu vernachlässigendes Plus gefunden wird. *Bl.*

G. Bruhns. Reduction des Kupferoxyduls mit Methyl- und Aethylalkohol[2]). (Zur gewichtsanalytischen Invertzuckerbestimmung.) — Statt der Asbeströhre bedient man sich zur Filtration des Niederschlages zum mindesten ebenso gut des Papierfilters oder des Goochtiegels. Das Papierfilter wird am besten in einer Platinschale verascht. Man erhitzt die Schale oder den Goochtiegel zur Rothgluth, bedeckt sie mit einem Blech, welches in der Mitte ein kleines Loch mit etwas vertieften Rändern besitzt, und tröpfelt während des Glühens in kurzen Pausen 1 ccm Methylalkohol mit Hülfe einer bis an die Marke gefüllten 2 ccm-Pipette ein. Dann entfernt man die Flamme und läfst den Rest des Alkohols, also nochmals 1 ccm, ohne Unterbrechung einfliefsen. Bald darauf hebt man den Deckel ab und läfst das Platingefäfs an der Luft erkalten, bis es nicht mehr nach Methylalkohol und Formaldehyd riecht; nach fünf Minuten langem Stehen im Gehäuse der Wage kann gewogen werden. Verwendet man statt des Methylalkohols 99 proc. Aethylalkohol, so bildet sich leicht ein geringer Kohleanflug, welcher das Kupfer unansehnlich macht, ohne dafs dabei eine Vermehrung des Gewichtes wahrnehmbar ist. *Hf.*

J. Schnell. Ueber zwei beachtenswerthe Untersuchungsmethoden der Zuckerindustrie[3]). — Die eine betrifft die Quotientenermittelung bei Füllmassen und Abläufen nach Weisberg, die zweite die titrimetrische Bestimmung des Invertzuckers nach einer Methode unbekannten Ursprungs, über die im Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig Versuche gemacht wurden; diese beruht darauf, dafs das abgeschiedene Kupfer-

[1]) Chemikerzeit. **21**, 137—138. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 573—575. — [3]) Centr. f. Zuckerind. 1897, S. 23; Ref.: Deutsche Chemikerzeit. **12**, 389.

oxydul durch Ferrisulfatlösung oxydirt wird und das reducirte Ferrosalz durch Permanganat titrirt wird. *Bl.*

G. Romijn. Ueber eine jodometrische Zuckerbestimmung [1]). — Verfasser versucht sein jodometrisches Verfahren zur Bestimmung von Formaldehyd [2]) auf Zuckerarten anzuwenden. In alkalischer Lösung tritt Oxydation von Glucose zu Gluconsäure ein, doch verläuft die Reaction nur unter ganz bestimmten Bedingungen regelmäfsig; vor Allem ist freies Alkali schädlich. Verfasser findet nach vielfachen anderweitigen Versuchen in einer Lösung von Jod in Borax das geeignete Oxydationsmittel. Eine solche Lösung ist fast so braun gefärbt, wie die zur Bereitung benutzte Jodlösung und ändert sich fast nicht beim Stehen (keine Jodatbildung). Wird eine Zuckerlösung mit dem Reagens bei 25° stehen gelassen, so ist die Reaction nach circa 18 Stunden abgelaufen, durch Zurücktitriren des Jodüberschusses wird die Menge der Glucose (2 At. Jod = 1 Mol. Glucose) richtig ermittelt. Die Reaction wird in Stöpselflaschen mit Wasserverschlufs durchgeführt. Ganz gleich der Glucose verhalten sich alle Aldosen (Galactose, Mannose, Arabinose, Xylose, Rhamnose, auch salzsaures Chitosamin). Hingegen werden Ketosen, insbesonders Fructose, kaum angegriffen. Eine Mittelstellung nehmen die zusammengesetzten Zuckerarten ein. Ferner wirken alle jodoformbildenden Substanzen auf die Jod-Boraxlösung ein. Eine Ausnahme macht merkwürdiger Weise der Acetaldehyd. Glycerin und Mannit werden angegriffen. Glucose im Gemisch mit Fructose kann scharf bestimmt werden. Bei Rohrzuckerzusatz wird zu viel Glucose gefunden, doch ist der Unterschied gering. Mannit hält die Oxydation der Glucose sehr stark auf, vermuthlich weil er die hydrolytische Spaltung des Borax zurückdrängt. Die beschriebene Methode gestattet eine bequeme Bestimmung von Aldosen neben Ketonen und anderen Substanzen, ist aber praktisch nicht sofort anwendbar, da bei Weinuntersuchung das Glycerin, bei Harn die Harnsäure stört. *Bl.*

O. Schrefeld. Zur Bestimmung des Aschengehaltes der Rohzucker [3]). — Anstatt der Platinmuffel des Scheibler'schen Veraschungsofens verwendet man bei einer gröfseren Anzahl Aschenanalysen zweckmäfsig gröfsere Chamottemuffeln, wie dies beim Courtonne'schen Veraschungsofen der Fall ist. Der Gasdruck kann durch ein Rheometer von Giroud sehr gut constant gehalten

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **36**, 349—359. — [2]) Siehe diesen JB., S. 1386. — [3]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1897, S. 560—566.

werden, wodurch eine gleichmäfsige Temperatur ermöglicht wird. Ueber die für die Veraschung des Rohrzuckers geeignetste Temperatur liegen keine genaueren Angaben vor. Die Grenzen, innerhalb deren diese Temperatur zu suchen ist, sind einerseits durch die Temperatur, bei welcher die Zerlegung des sauren Alkalisulfats vor sich geht, andererseits durch den Schmelzpunkt der Zuckerasche gegeben; erstere mufs überschritten werden, damit sämmtliches saures Sulfat in neutrales übergeführt wird, der letztere darf nicht erreicht werden, damit in Folge des Schmelzens der Zuckerasche keine unrichtigen Zahlen erhalten werden. Die Versuche zeigen, dafs die Temperatur im Veraschungsofen unbedenklich bis ca. 700° gesteigert werden kann. Für eine kleine Anzahl von Analysen eignet sich ein von Th. Issen in Berlin auf Anregung des Verfassers gebauter Ofen. *Hf.*

M. Morris. Bestimmung des im Malz präexistirenden Zuckers [1]). – Der im Malz vorgebildete Zucker wird bisher durch Extraction mit kaltem Wasser, Ermittelung des specifischen Gewichtes, Division des um 1 verminderten Werthes durch 0,00386 und Abziehen der (aus dem Stickstoffgehalt ermittelten) Albumosen, der Asche und der Säure gefunden. Verfasser machte den Auszug mit 0,05 proc. Salicylsäurelösung, um Wirkung der Diastase auszuschliefsen und fand etwas mehr, hingegen mittelst Salicylsäurelösung von 0,25 Proc. etwas weniger Zucker. Bei 21° C. ist die Wirkung der Diastase noch zu vernachlässigen, bei 26° hingegen schon sehr beträchtlich. Versuche des Verfassers zur Ermittelung des Zuckers im kalten Extract aus der Differenz der Dichten vor und nach der Vergährung mit Hefe gaben keine guten Resultate. Die Ermittelung der reducirenden Zucker giebt ebenfalls kein Bild der Gesammtzuckermenge, hingegen gab die Extraction des Malzes mit kaltem Alkohol einen Extract, in welchem Zucker zu Nichtzucker im constanten Verhältnifs 48 : 42 stand. Der gewonnene alkoholische Gesammtextract steht zu dem durch die Differenzmethode aus den specifischen Gewichten des wässerigen Auszuges vor und nach der Vergährung indirect erhaltenen Zuckermengen im constanten Verhältnifs 100 : 48,5. *Bl.*

L. de Koningh. Bestimmung von Zucker in Cacaopräparaten [2]). — Kurze, Details behandelnde Mittheilung. *Bl.*

M. Klar. Beobachtungen bei der Prüfung, sowie Notizen über Eigenschaften, Herstellung, Handelssorten u. s. w. chemisch

---

[1]) J. of the feder. Inst. of Brewing; Ref.: Monit. scientif. [4] **11**, II, 682—683. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 713.

pharmaceutischer Präparate [1]). — Verfasser hat zunächst Ferrum oxyd. sacch. sol. unter Berücksichtigung der von Fromm und Looff gemachten Vorschläge nach der von Gadamer modificirten Methode geprüft und kommt dabei zu dem Schlufs, dafs diese Gehaltsbestimmung des Eisensaccharats sehr brauchbar und der Pharmakopoëcommission sehr zu empfehlen sei. Ferner bespricht Verfasser die Prüfung der Salzsäure und des Eisenchlorids mit Liquor Amyli volumetr. Bei dieser vom D. A. B. vorgeschriebenen Methode sind die angegebenen Bedingungen genau einzuhalten. Man soll nur 10 g zur Prüfung verwenden, Salzsäure mufs vorher mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt werden. Auch darf man bei Prüfung mittelst der Jodzinkstärkelösung die Versuchsdauer nicht unnöthig ausdehnen, zwei Minuten ist ausreichend. Den Liquor Amyli volumtr. solle man nach der Pharm. Germ. III darstellen und in blauen Flaschen aufbewahren. 10 ccm dieser Lösung dürfen beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bei Lichtabschlufs innerhalb zwei Minuten eine Blaufärbung nicht zeigen. *Tr.*

D. Loiseau. Mittheilung über die Raffinose [2]). — Dieser Abhandlung, welche hauptsächlich eine Zusammenstellung bereits bekannter Thatsachen [3]) enthält, werden folgende neuen oder abweichenden Angaben entnommen. Nach dem Verfasser krystallisirt Raffinose in *geraden* rhombischen Prismen [4]) vom Winkel 124° 42′. Bei 3° lösen 100 Thle. Wasser 5 Thle., bei 25° 20 Thle. Raffinose; im geschlossenen Rohre schmilzt sie bei 80° in ihrem Krystallwasser. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 104{,}1°$. Durch kochende Essigsäure wird die Raffinose nicht verändert. Starke Säuren bewirken die bekannte doppelte Inversion, zersetzen aber bei längerer Einwirkung die Spaltungsproducte weiter, weshalb Verfasser vorschlägt, bei der Bestimmung von Raffinose neben Rohrzucker nach Clerget die Inversionstemperatur nicht über 40 bis 50° zu steigern. *O. H.*

W. E. Stone u. W. H. Baird. Das Vorkommen von Raffinose in amerikanischen Zuckerrüben [5]). — Da die Bedingungen, unter denen die Zuckerrübe in Amerika wächst, von den in Nordeuropa herrschenden in manchen Beziehungen abweichen müssen, war die Frage von Interesse, ob auch die amerikanischen Rüben

---

[1]) Pharm. Zeitg. **42**, 843—844. — [2]) Biederm. Centr. **26**, 479—481 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1876, S. 872; f. 1885, S. 1750 f.; f. 1886, S. 1779, 2127; f. 1889, S. 2056, 2058, 2198, 2469; f. 1890, S. 2146 etc. — [4]) Nach Rinne in Rischbieth's Göttinger Dissertation 1885, S. 12, *monoklin*. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 116—124.

Raffinose enthalten. Den Verfassern gelang es, Raffinose in amerikanischen Melassen nachzuweisen, worin sie sich durch den Fabrikbetrieb während der Campagne immer mehr anhäufte. Die Schleimsäureprobe ist, auf den Syrup angewandt, ganz unzuverlässig, da die Säure nicht auskrystallisirt, sondern wahrscheinlich in Form saurer Salze in Lösung bleibt. Dagegen gelingt die Probe, wenn man zuerst mit überschüssigem Bleiessig die Verunreinigungen ausfällt, dann das Filtrat mit Ammoniak versetzt zur Fällung von Bleiverbindungen der Zucker. Dieser Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das zum Syrup eingedampfte Filtrat giebt nun bei der üblichen Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäurekrystalle. Durch dasselbe Reinigungsverfahren, worauf Behandlung mit Strontian, mit Methylalkohol und Krystallisation aus wässeriger Lösung folgten, gelang es endlich, *reine Raffinose* zu isoliren. Durch mikroskopische Untersuchung der Krystallisationen fanden die Verfasser, dafs schon verhältnifsmäfsig kleine Raffinosemengen hinreichen, um das Aussehen der Rohrzuckerkrystalle auf die bekannte Art zu verändern. Man sieht in den Gemischen nur gleichartige, langgestreckte, spitzige Krystalle, welche denen der reinen Raffinose ähnlich sind; normale Rohrzuckerkrystalle finden sich nicht darin. *O. H.*

Cellulose.

W. Hofmeister. Die quantitative Trennung der celluloseartigen Kohlehydrate in den Pflanzenstoffen[1]). — Die Pflanzenstoffe werden nach Einwirkung von Malzauszug mit Aether, und dann in der Kälte mit verdünnter Salzsäure und mit Ammoniak extrahirt. Der Rückstand bleibt ein bis zwei Tage mit 5- bis 6 proc. Natronlauge stehen. Es wird vom Ungelösten filtrirt, mit heifsem Wasser gewaschen, mit Salzsäure neutralisirt und mit Alkohol gefällt; die so gewonnenen Hemicellulosen werden getrocknet und gewogen. Das von Natronlauge ungelöst Gebliebene wird mit Schweitzer's Reagens ausgezogen und das Gelöste als Cellulose bestimmt. Der dann noch ungelöste Rest ist Lignin. Es wurden eine grofse Zahl Futterstoffe, wie Weizenkleie, Leinkuchen, Hanfkuchen etc., nach dieser Methode untersucht. *Bl.*

W. E. Stone. Quantitative Bestimmung der Kohlehydrate in Futterstoffen[2]). — 50 g der feingepulverten Probe werden:

[1]) Landw. Vers.-Stat. **48**, 401—411. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 183—197 u. 347—349.

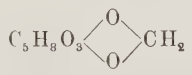
1. zur Bestimmung des Zuckers mit Alkohol extrahirt. 2. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser behandelt, von der Lösung wird ein Theil (*a*) invertirt und polarisirt, wodurch die Summe der löslichen Stärke und des Dextrins gefunden wird. Ein anderer Theil (*b*) wird mittelst Barytwasser von Stärke befreit und wie früher behandelt, wodurch Dextrin für sich ermittelt wird. Aus der Differenz gegen das erste Resultat berechnet sich die lösliche Stärke. 3. Der Rückstand von 1. und 2. wird getrocknet und gewogen. Dann werden 2 g desselben mit Wasser zur Lösung der Stärke gekocht und die Lösung nach Verzuckerung mit Malzextract von bekanntem Gehalt mit Fehling'scher Lösung titrirt. Resultat = Stärke. 4. Der Rückstand von 3. wird mit verdünnter Salzsäure destillirt, im Destillat das Furfurol bestimmt und aus dem Ergebnifs Pentosane und Hemicellulose berechnet. 5. Der Destillationsrückstand wird nach Zusatz von $^1/_2$ proc. Aetznatron filtrirt, und der Rückstand gewogen und verascht. Nach Abzug der Asche ergiebt sich die Rohfaser. Nach diesem Trennungsgange wurde eine gröfsere Anzahl Futterstoffe, Weizen, Weizenmehl, Mais, Rübe, Heu, Brot, Maiscakes, analysirt. *Bl.*

B. Tollens. Ueber die stickstofffreien Extractstoffe der Pflanzensubstanzen und besonders der Futtermittel[1]). — Nach der „Weender Methode" bezeichnet man als stickstofffreie Extractstoffe den Rest, welcher nach Abzug von Fett, Proteïn, Rohfaser und Asche von dem angewandten Gewicht der untersuchten Substanz verbleibt. Gegen diese Art der Bestimmung der stickstofffreien Extractstoffe sind Einwände erhoben, einmal wegen der Ermittelung des Proteïns durch Multiplication des Stickstoffgehaltes mit 6,25, weil der Stickstoffgehalt der Proteïnstoffe nicht constant gleich 16 Proc. ist, sodann wegen der Bestimmung der Rohfaser, weil ein Theil derselben gelöst und dann als ein Theil der stickstofffreien Extractstoffe gezählt wird. Aus letzterem folgt, dafs die Rohfaser und die stickstofffreien Extractstoffe Gemenge sein müssen, deren Bestandtheile ganz willkürlich und wechselnd sind. Die nach der Weender Methode als stickstofffreie Extractstoffe ermittelten Substanzen sind vorwiegend wirkliche Kohlehydrate einschliefslich der Pentosane, daneben verschiedenartige Stoffe mannigfacher Natur, welche entweder gar nicht zu der Gruppe der Kohlehydrate gehören, wie organische Säuren, Lignin-stoffe, Substanzen der aromatischen Gruppen etc., oder aber, wie Mannit etc., der eigentlichen Kohlehydrat-Gruppe sehr nahe

[1]) J. f. Landw. **45**, 295—334.

stehen, und schliefslich beim Kochen mit $1^1/_4$ proc. Säure und Lauge umgewandelte und angegriffene Cellulose. Versuche haben ergeben, dafs die nach der Weender Methode gefundenen Procentzahlen der stickstofffreien Extractstoffe zugleich die Zahl für die verdaulichen Antheile von Rohfaser und stickstofffreien Extractstoffen angeben. Da frühere Versuche ergeben haben, dafs die Menge der in Wasser löslichen Stoffe annähernd mit dem vom Thiere verdauten Antheile der stickstofffreien Extractstoffe übereinstimmt, so würde man durch Subtraction der ersteren von der für die stickstofffreien Extractstoffe ermittelten Zahl den unverdaut bleibenden Theil der stickstofffreien Extractstoffe erhalten und damit, da letzterer annähernd dem verdaulichen Antheile der Rohfaser gleichkommt, die Zahl für verdauliche Rohfaser. *Hf.*

C. F. Cross, E. J. Bevan und Claude Smith. Die Kohlehydrate des Getreidestrohes[1]). — In früheren Abhandlungen[2]) haben die Verfasser die Vermuthung ausgesprochen, dafs die Furfurol erzeugenden Bestandtheile des Getreidestrohes, die sogenannten *Furfuroide*, Pentosederivate von der allgemeinen Formel



enthalten. Um die grofsen Schwierigkeiten zu erklären, welche ein sicherer Beweis dieser Constitutionsformel verursacht, wird auf die Geschichte des Piperonals (Methylenäther des Protocatechualdehyds) hingewiesen. Die Unbeständigkeit der Pentosen im Vergleich mit dem aromatischen Aldehyd gegenüber Säuren und Alkalien verhindert überdies noch die Anwendung der analytischen und synthetischen Methoden, welche zur Aufklärung der Constitution des Piperonals geführt haben. Als directester Beweis für die angenommene Formel der Furfuroide aus dem Getreidestroh dient die Bildung von Thioformaldehyd bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Producte der Hydrolyse durch Säuren. In Bezug auf das Verhalten der Furfuroide (d. h. Pentosane, Pentosen und Pentosenderivate) bei der Alkoholgährung kommen die Verfasser unter theilweiser Berichtigung früherer Angaben jetzt zu folgenden Resultaten: 1. *Pentosen*, welche der Hefe allein dargeboten werden, bleiben ganz unverändert[3]). 2. In Gegenwart von Hexosen erweisen sich die Pentosen ebenfalls widerstandsfähig und erleiden nur die ersteren Alkoholgährung. 3. In-

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 1001—1010. — [2]) Chem. Centr. **67**, II, 24, 918 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1888, S. 2459.

dessen werden die Pentosen von schwacher, „ausgehungerter“ Hefe assimilirt, ohne vergohren zu werden. Die Pentose erleidet dabei eine Constitutionsveränderung; denn sie giebt nach der Assimilation kein Furfurol mehr. 4. Die *Furfuroide* werden wenigstens zum Theil durch Hefe zu Alkohol und Kohlensäure vergohren. — Bei der Untersuchung der Pentosenderivate wurde Espartocellulose, Strohcellulose und Gerstenstroh benutzt. In der Regel wurde das Material mit 1 proc. Schwefelsäure unter 1, 2, 3 Atm. Druck 15 bis 30 Minuten lang erhitzt. Die Hydrolyse bewirkte anfangs immer eine Zunahme des Gesammtgewichtes (Ungelöstes + Trockenrückstand der Lösung); bei höheren Temperaturen trat eine auf Anhydrisirung beruhende beträchtliche Abnahme des Gesammtgewichtes ein. Das Kupferreductionsvermögen des gelösten Antheils war stets erheblich gröfser (bis zu 148 für Glucose = 100) als dasjenige der Dextrose, was auf die Gegenwart von zwei Aldehydgruppen (Abspaltung von Methylaldehyd) in den Furfuroiden hinweist. Als beste Methoden der Hydrolyse werden folgende zwei empfohlen: 1. Schwefelsäure von der Concentration $H_2SO_4 + 3H_2O$ löst in der Kälte die ganze Cellulose auf; beim Verdünnen mit Wasser bleiben die Furfuroide gelöst, während die Dextrosegruppen als colloidales Cellulosehydrat gefällt werden. 2. Verdünnte, 1- bis 2 proc. Schwefelsäure wirkt beim Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck zu unvollständig; wenn man aber bei 2 bis 3 Atm. erhitzt, werden die Furfuroide zu Monosen hydrolysirt. *O. H.*

Cross und Bevan. Die Kohlehydrate der Gerste[1]). — Auch diese Abhandlung beschäftigt sich hauptsächlich mit den Furfuroiden. Diese Verbindungen werden von Alkalien nicht verändert; denn Stroh, welches bei der Papierfabrikation mit 3 proc. Natronlauge unter 4 Atm. Druck erhitzt wurde und etwa die Hälfte seines Gewichtes verloren hat, liefert fast so viel Furfurol als vor dieser Behandlung. Nach den Verfassern bestehen die Getreidekörner (oder ihre Hüllen?) aus 33 Proc. Lignocellulose, 25 Proc. widerstandsfähiger Cellulose, 21 Proc. Furfuroiden und 21 Proc. Halbcellulosen. Verschiedenheiten des Klimas und des Bodens scheinen ohne Einfluſs auf den Furfuroidgehalt der Körner zu sein. Die Furfuroide wurden als farbloses Gummi von der Formel $C_6H_{10}O_5$ isolirt, das ein Reductionsvermögen von 110 bis 115 auf Glucose bezogen besitzt, 39 bis 42 Proc. Furfurol liefert und ein

[1]) Monit. scientif. [4] **11**, 772—773 (Auszug aus Journal of the federated Inst. of Brewing 1897, S. 2).

Osazon vom Schmelzp. 148 bis 153° giebt. Wasserstoffhyperoxyd wirkt oxydirend und erzeugt Kohlendioxyd in der Menge von 21 Proc. der angewandten Substanz. Mit Phloroglucin und Salzsäure entsteht in der Kälte eine gelbe, beim Erwärmen in Blau umschlagende Färbung. Der Furfuroidgehalt der Gerstenpflanze in verschiedenem Alter wurde untersucht und der Grad der Vergährbarkeit der Furfuroide des Malzes bestimmt. *O. H.*

H. C. Sherman. Die unlöslichen Kohlehydrate des Weizens[1]). — *Weizenstärke* ist von L. Schulze[2]) bereits eingehend untersucht worden. Zur Untersuchung der Hemicellulose, welche aus Pentosanen besteht, wurde *Weizenkleie* nach einander mit Wasser, Salzlösung, Malzextract, 2 proc. Ammoniakwasser, kalter 2 proc. und siedender 0,1 proc. Natronlauge ausgezogen. Der Rückstand enthielt nach der Furfurolmenge, die er lieferte, 48,1 Proc. Pentosane. Er wurde durch halbstündiges Kochen mit 1,25 proc. Schwefelsäure hydrolysirt, wobei etwa die Hälfte in Lösung ging. Darin wurde der Schwefelsäuregehalt auf 2 Proc. erhöht und gelinde gekocht, bis nach sechs Stunden das Reductionsvermögen nicht mehr zunahm. Die Lösung enthielt gar keine Hexose, sondern ausschliefslich Pentosen, wonach also die Weizenhemicellulose aus *Pentosanen* besteht. — Der von verdünnter Schwefelsäure nicht gelöste faserige Rückstand enthält noch etwas Pentosan, giebt mit Chlor und Natriumsulfit Ligninreaction, aber keine Reaction auf Oxycellulose. Er nimmt aus einer Mischung von Eisenchlorid- und Ferricyankaliumlösung eine grofse Menge Ferroferricyanid auf (Reaction auf Lignocellulose nach Cross und Bevan) und giebt mit Chlor das von Cross und Bevan aus Jutefaser erhaltene Lignonchlorid. Die Weizenkleie enthält sonach *Lignocellulose.* — Um aus dem erwähnten Faserrückstand möglichst reine Cellulose zu erhalten, wurde die Chlorirungsmethode von Cross und Bevan am geeignetsten gefunden. Die so bereitete Cellulose unterscheidet sich von reiner Baumwollcellulose dadurch, dafs sie sich nicht vollständig und nicht ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure auflöst; die Lösung enthält Dextrose. An kalte 5 proc. Natronlauge giebt die Weizencellulose ungefähr 20 Proc. ihres Gewichtes als eine dem Holzgummi ähnliche Masse ab. Verfasser glaubt, dafs die abweichenden Eigenschaften der Weizencellulose nicht durch Beimengungen verursacht, sondern in ihrer verschiedenen Zusammensetzung begründet sind. — Eine vollständige Analyse der beschriebenen Bestandtheile des Weizens wird nach folgendem

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 291—316. — [2]) JB. f. 1883, S. 1366.

Schema ausgeführt: 5 g der vorher mit Aether ausgezogenen Probe werden mit 100 ccm Wasser einige Minuten lang angerührt, abfiltrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit 0,1 seines Volumens 25 proc. Salzsäure eine halbe Stunde lang gekocht; in einem aliquoten Theile davon bestimmt man mit Fehling'scher Lösung die Glucose und berechnet sie als lösliche Kohlehydrate (*Dextrin*). Den Rückstand erhitzt man mit 100 ccm Wasser zum Sieden, läfst etwas abkühlen, invertirt mit Malzextract und filtrirt. Das Filtrat wird wie das erste behandelt und sein Glucosegehalt auf *Stärke* berechnet. Der Rückstand wird eine halbe Stunde lang mit 1,25 proc. Schwefelsäure gekocht, der Schwefelsäuregehalt des Filtrates auf 2 Proc. erhöht und sechs Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Dann wird das Reductionsvermögen bestimmt, auf Pentosen berechnet und auf *freie Pentosane* umgerechnet. Der Rückstand wird getrocknet und gewogen. In einem Theile desselben ermittelt man Proteïde und Asche und corrigirt danach das Gewicht. Der Rest wird nach der Methode von Cross und Bevan behandelt. Der Gewichtsverlust (corrigirt um Proteïde und Asche) wird als *Lignin* und verwandte Substanz, der Rückstand als *Cellulose* betrachtet. — Nach dieser Methode wurde an einem Stier ein Verdauungsversuch mit Weizenkleie durchgeführt. Bezüglich der Resultate desselben, wie bezüglich der an den Vortrag sich anschliefsenden Discussion mufs auf das Original verwiesen werden. *O. H.*

Cross. Verbesserung an den Alkalicellulosen[1]). Franz. Pat. Nr. 261540. Engl. Pat. Nr. 4713 (1896)[2]). — Cellulose wird mit $^1/_2$- bis 1 proc. Salzsäure oder mit 2 proc. Schwefelsäure mehrere Stunden lang digerirt oder mit 2 proc. Schwefelsäure einige Minuten auf 130 bis 140° erhitzt. Dann wird sie mit Natronlauge behandelt, so dafs man eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, NaOH erhält, welche 40 bis 50 Proc. Cellulose, 10 bis 12 Proc. Natron und 38 bis 50 Proc. Wasser enthält. Dieses Product eignet sich vorzüglich zur Darstellung des Sulfocarbonats[3]). *O. H.*

Ch. Fr. Cross. Viscoid[4]). D. R.-P. Nr. 92590. — Bei der Herstellung des Viscoides[5]) wird nunmehr die Cellulose vor ihrer Behandlung mit Alkali und Schwefelkohlenstoff zunächst mit verdünnten Säuren auf 140° erhitzt. Man braucht dann nur die Hälfte der früher nöthigen Menge Alkali und Schwefelkohlen-

[1]) Monit. scientif. [4] **11**, Patente 119. — [2]) Chemikerzeit. **21**, 641. — [3]) JB. f. 1893, S. 883. — [4]) Patentbl. **18**, Auszüge 411. — [5]) JB. f. 1893, S. 884.

stoff, wodurch die Verwendungsfähigkeit des Viscoides gesteigert wird. *O. H.*

Clayton Beadle. Viscose und Viscoid[1]). — Nach dem D. R.-P. Nr. 70999[2]) erhält man die als *Viscose* bezeichnete Masse durch Behandlung von Cellulose mit kaustischen Alkalien und dann mit Schwefelkohlenstoff. Diese in Wasser lösliche, schleimige Masse wird coagulirt, indem man sie mit überhitztem Dampf behandelt. Durch Auswaschen der löslichen Reactionsproducte, Trocknen und Pressen erhält man aus dem coagulirten Product, dem *Viscoid*, elfenbein- oder hornartige Massen, die als Fournirmaterial und zu allerlei Gebrauchsgegenständen verarbeitet werden können. Bei der *„Mercerisation"*, der Behandlung der Cellulose mit Alkali, mufs man die Einwirkung atmosphärischer Kohlensäure vermeiden. Die Ausbeute an Viscoid und seine Beschaffenheit sind wesentlich von der benutzten Cellulose abhängig. Ueber technische Schwierigkeiten bei der Fabrikation und ihre Ueberwindung werden Angaben gemacht. Beim Viscoid beobachtete der Verfasser die gleiche, früher bei Cellulosefasern wahrgenommene Eigenthümlichkeit, dafs nämlich die Menge des von der getrockneten Substanz an der Luft aufgenommenen hygroskopischen Wassers um so geringer, je mehr die Substanz zerkleinert ist. Da das amorphe Viscoid diese Eigenschaft mit den Cellulosefasern theilt, ist das aufgenommene Wasser vielleicht als Hydratwasser aufzufassen. — Viscose wird mit Vortheil zum Leimen des Papiers gebraucht, da sie dasselbe um 30 bis 100 Proc. fester macht. *O. H.*

Leo Vignon. Ueber die Oxycellulose[3]). — 30 g gereinigte Baumwollcellulose wurden in eine kochend heifse Lösung von 150 g Kaliumchlorat in 3 Liter Wasser eingetragen, unter Umrühren 125 ccm Salzsäure von 22° zugesetzt und die Mischung eine Stunde lang bis nahe zum Sieden erhitzt. Der weifse Rückstand wurde mit Wasser bis zu neutraler Reaction, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die so erhaltene *Oxycellulose* erscheint unter dem Mikroskop in Form sehr kurzer Fasern; sie wird bei 100° gelb, löst sich nicht in neutralen Lösungsmitteln und färbt sich mit Jod und Schwefelsäure blau. Wenn man einerseits Cellulose, andererseits die vorstehende Oxycellulose mit Aetzkali bei 180° zusammenschmilzt, so lösen sich von jener 12, von dieser 87,6 Proc. auf, woraus Verfasser schliefst, dafs sein Präparat ein Gemenge

---

[1]) Chem. News **75**, 74—75, 86—88. — [2]) Chem. Centr. **65**, I, 365. — [3]) Compt. rend. **125**, 448—450.

von 25 Proc. Cellulose und 75 Proc. wahrer Oxycellulose sei. Aus dieser Annahme und der Elementaranalyse wird für die Oxycellulose die Formel $C_{24}H_{38}O_{21}$ abgeleitet. Als Verbrennungswärme wurde gefunden für Cellulose 4224 bis 4190 cal. und für Oxycellulose 4133 bis 4124 cal. Beim Eintauchen in normale Kalilauge bei 13° entwickeln 100 g Cellulose 0,74 Cal., 100 g Oxycellulose 1,30 Cal. Der Säurecharakter ist also gewachsen, was sich auch darin zeigt, dafs Oxycellulose basische Farbstoffe in gröfserer Menge bindet als Cellulose. Von der Oxycellulose lösen sich etwa 39 Proc. in Kalilauge von 30° B. auf. Die goldgelbe Lösung reducirt Fehling'sche Flüssigkeit; mit Salzsäure giebt sie einen weifsen Niederschlag. Dieser Niederschlag beträgt 8 bis 9 Proc. der Oxycellulose und hat die Verbrennungswärme 3929 cal., der mit Kali erschöpfte Rückstand 4201 cal. Fuchsinschweflige Säure färbt sich mit Oxycellulose stark violett; diese besitzt also Aldehydfunction. *O. H.*

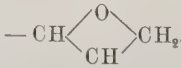
Benjamin Samuel Bull. Ueber β-Oxycellulose[1]). — Zur Bereitung derselben wurden 75 g Baumwolle mit 750 g 60 proc. Salpetersäure 24 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Dann wurde die Salpetersäure abgesaugt und der Rückstand durch auf einander folgendes Waschen mit Salpetersäure, mit 60 proc., dann mit 90 proc. Alkohol, zuletzt mit Aether gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 35 Proc. der Baumwolle. Die β-Oxycellulose giebt mit Wasser einen gelatinösen Brei und löst sich dann vollständig zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit in den wässerigen Lösungen von Ammoniak, Pyridin, Piperidin, Natriumcarbonat, sowie in verdünnter Kali- oder Natronlauge. Letztere Lösung wird auf Zusatz von concentrirtem Aetznatron gelatinös und bei weiterem Zusatz wieder klar. Durch Säuren wird die Oxycellulose aus ihren Lösungen gefällt; sie scheint selbst saure Eigenschaften zu besitzen. Wenn die β-Oxycellulose durch Dialyse gereinigt wird, so giebt sie mit Wasser eine durchsichtige, schwach opalisirende Lösung. Mit Schulze's Reagens (Zinkchlorid-Jodlösung) giebt sie eine blauviolette Färbung; sie reducirt nicht Fehling'sche Lösung und giebt ein in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Xanthogenat. Die bei 100° getrocknete β-Oxycellulose enthält 41,92 Proc. Kohlenstoff und 6,27 Proc. Wasserstoff; Verhältnifs von Wasserstoff zu Sauerstoff = 1 : 8,26. — Durch Behandlung einer Lösung von β-Oxycellulose in überschüssiger Natronlauge mit Benzoylchlorid erhält man ein *Benzoat*, welches

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 1090—1097.

in Nitrobenzol löslich ist und durch Lösung in Nitrobenzol und Fällung mit Aether gereinigt wird. Nach dem durch Verseifung mit Alkali gefundenen Benzoësäuregehalt würde dem Ester die Formel $C_{16}H_{21}(O_2C.C_6H_5)_6O_8$ [1]) zukommen, womit freilich die Resultate der Elementaranalyse weniger gut übereinstimmen. Bei der Digestion mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure geht die β-Oxycellulose, ohne sich zu lösen, in ein Nitroderivat $C_{16}H_{21}(NO_3)_6O_8$ über, welches durch Waschen mit Wasser, Trocknen, Auflösen in Aceton, Ausfällen mit Wasser etc. gereinigt wurde. Das Nitrat ist löslich in kalter concentrirter Schwefelsäure, in einer Mischung von Alkohol und Aether, in Essigäther, Aceton, Essigsäure, Nitrobenzol, fast vollständig löslich in Methylalkohol, unlöslich in Aethylalkohol. Durch Erwärmen mit gelbem Schwefelammonium wird die Nitroverbindung vollständig denitrirt. Das entstehende Product ist aber wie das bei der Verseifung der Benzoylverbindung erhaltene keine β-Oxycellulose mehr; denn es quillt mit Wasser nicht auf und löst sich nicht merklich in verdünnter Natronlauge. *O. H.*

E. Knecht. Eine merkwürdige Bildung von Oxycellulose [2]). — Wird ein mit Chrom gebeizter Baumwollstoff gleichzeitig mit einem ungebeizten warm in einem Bade von Wasserstoffsuperoxyd (3 Proc.) und Ammoniak oder Natronlauge behandelt, so löst sich das Chromoxydhydrat rasch unter Bildung von Chromat auf und der vorher gebeizte Stoff wird brüchig, während der ungebeizte intact bleibt. Färbt man dann beide Stoffe in Methylenblau aus, so färbt sich der früher gebeizte Stoff tief blau an, während der ungebeizte nur wenig Farbe aufnimmt. *Sd.*

P. Klason. Die Theorie des Sulfitcelluloseprocesses [3]). — Die Untersuchungen des Verfassers über die Constitution des Lignins ergaben: 1. Das *Lignin* ist ein *Glucosid*. 2. Der eine Bestandtheil dieses Glucosids gehört der aromatischen Gruppe an und wird *Lignylglycid* genannt; dasselbe enthält zwei Kerne. 3. Das Lignylglycid enthält die folgenden Atomgruppen: a) Oxymethyl, b) Hydroxyl, c) den Glycidrest



d) actives Carbonyl. 4. Das Lignylglycid enthält wenigstens 18 und höchstens 22 Kohlenstoffatome. Durch Behandlung mit Calciumbisulfit wird das Lignin unter Zuckerbildung zersetzt; die

[1]) Sollte wohl H_{22} heifsen? — [2]) Ref.: Chem. Soc. Ind. J. **16**, 534. — [3]) Chemikerzeit. **21**, Rep. 261 (Ausz.).

Glycidgruppe des Lignylglycids wird gleichzeitig gelöst unter Bildung des Calciumsalzes der zweibasischen Lignylsulfonsäure. Auch das Coniferin spaltet nach dem Verfasser beim Erhitzen mit Calciumbisulfit Zucker ab und bildet Coniferylsulfonsäure, woraus zu schliefsen ist, dafs der in Coniferin enthaltene Alkohol ein Coniferylglycid ist. Wenn durch mangelhafte Circulation im Cellulosekocher nicht Kalk genug vorhanden ist zur Neutralisation der neu entstehenden Lignylsulfonsäure, so polymerisirt sich das Lignylglycid zu einem dunkel gefärbten Harz, das von der schwefligen Säure nicht gelöst wird. *O. H.*

Rauchlose Pyroxylinsprengstoffe stellt H. Maxim[1]) dar, indem er breiförmige Schiefsbaumwolle, welche aus in Aether löslichen sowie darin unlöslichen Antheilen besteht, in Form von Papierblättern bringt, dieselbe dann mit Aether behandelt und auf einander prefst. Die Formung kann in beliebiger Weise fortgesetzt werden, wobei man es in der Hand hat, die Dichte und hierdurch auch die Explosivgewalt durch Veränderung der Mischungsverhältnisse zwischen in Aether löslicher und darin unlöslicher Nitrocellulose nach Wunsch zu verändern. Derartig hergestellte Sprengstoffe bekommen in der Hitze keine Risse, noch werfen sich dieselben. *Sm.*

G. E. Barten[2]) schrieb einen Aufsatz *über die Herstellung von Dynamit.* — Als Dynamit werden sowohl die Mischungen von Nitroglycerin mit Holzbrei oder Kieselguhr, als auch diejenigen mit Nitrocellulose bezeichnet. Wiewohl die Arbeit sich hauptsächlich mit der Herstellung der ersten Sorte beschäftigt, hat sie doch auch zum Theil auf die Darstellung der Sprenggelatine Bezug. Nach einigen Erklärungen über Auswahl der örtlichen Lage einer Dynamitfabrik und deren maschinelle Einrichtungen wird bemerkt, dafs circa 1500 Pfund des Säuregemisches und 210 bis 230 Pfund eine ökonomische „Charge“ bilden. Die verwendeten Substanzen sollen folgenden Anforderungen entsprechen: Schwefelsäure 61,9 Proc.; Salpetersäure 34,5 Proc. mit 0,7 Proc. niederen Stickstoffoxyden (berechnet als Trioxyd); in beiden Säuren darf höchstens eine Spur Eisen oder Chlor vorhanden sein; Glycerin mit einer Spur von Aschengehalt, kohlenähnlicher Rückstand 0,012 Proc., Chlornatrium 0,002 Proc., Säureäquivalent 0,05347, permanentes spec. Gew. 1,2653, spec. Gew. 1,2634; höhere Fettsäuren dürfen nicht vorhanden, die Reaction mufs neutral sein. Bei der Nitration sollte die Temperatur

---

[1]) Chem. Ind. **20**, 558; Engl. Pat. Nr. 16858. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 500.

88° F. = 19,04° C. nicht übersteigen. Zwei Mann, welche so mit einem Nitrator und zwei Separatoren arbeiten, können in einem Tage bei zehn Stunden Arbeitszeit zwölf Chargen, entsprechend 5500 Pfund Nitroglycerin, verarbeiten. Es folgen weitere beachtenswerthe Fingerzeige, deren Wiedergabe in einem kurzen Auszuge nicht wohl thunlich ist. *Sm.*

Mendelejew[1]) untersuchte die Darstellungsweise des Collodiums und gelangte hierbei zu dem *neuen russischen Kriegspulver, dem Pyrocollodium.* — Beim Eintauchen von Cellulose in ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure erhielt Mendelejew einen Salpetrigsäureäther, der, gleich dem Collodium, in Aetheralkohol löslich ist. Dieser Körper enthält gegen 12,5 Proc. N; er ist unlöslich in Alkohol, löst sich jedoch leicht in einem Ueberschufs von Aetheralkohol; *eine geringe Menge dieses Lösungsmittels wirkt jedoch gelatinirend.* Diese neue Form von „*Nitrocellulose*“ steht also in der Mitte zwischen dem gewöhnlichen rauchlosen Pulver mit 13 Proc. Stickstoff und dem gebräuchlichen Collodium mit 11,5 Proc. Stickstoff. Aus diesem Grunde erhielt der neue Körper, aus welchem das neue russische Kriegspulver besteht, den Namen „*Pyrocollodium*“; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{30}H_{38}(O–NO)_{12}O_{25}$. Für dasselbe ist der Ausdruck $V_{1000} = 81{,}5$. — Bezüglich der hoch interessanten ballistischen Untersuchungen des neuen Pulvers, deren Resultate in übersichtlichen Tabellen zusammengestellt sind, mufs auf das Original verwiesen werden. *Sm.*

H. Vogel und v. Cadoret. Künstliche Seide[2]). — Durch die Arbeiten von Chardonnet, Vivier und Lehner hat die künstliche Seide eine technische Bedeutung erlangt. Zu ihrer Bereitung verspinnt Chardonnet in besonderen Apparaten, die Verfasser näher beschreiben, eine reine Lösung von Trinitrocellulose in Aetheralkohol, Vivier verwendet dazu eine Lösung von 70 Thln. Trinitrocellulose, 20 Thln. Fischleim und 10 Thln. Guttapercha in Eisessig, Lehner endlich behandelt die Nitrocelluloselösung vorerst mit Schwefelsäure. Chardonnetseide besitzt den Griff der abgekochten, echten Seide, während Vivierseide spröde ist; an Glanz übertreffen beide Producte die echte Seide. Chardonnet's und Lehner's Verfahren sind zur Darstellung im Grofsen verwendet worden, nachdem man der Kunstseide durch Denitrirung in Eisenchlorürbädern die Explosivität gröfstentheils nahm und

[1]) Monit. scientif. **11**, 510—520; Eng. and Min. J. **5**, 12. u. 19. Februar 1897. — [2]) Färberzeit. **8**, 7—8; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 350.

die Festigkeit und Weichheit des Fadens sowie seine Glätte und seinen Glanz durch verschiedene Modificationen und Zusätze erhöhte. *Rh.*

P. Truchot. Analyse und Nachweis von Kunstseide[1]). — Kunstseide verbrennt leicht ohne Geruch nach verbranntem Horn und giebt dabei saure Dämpfe. Specifisches Gewicht der Seide schwankt zwischen 1,367 und 1,357, während Kunstseide schwerer ist (spec. Gew. ca. 1,490). In Schweitzer's Reagens löst sich Kunstseide unter anfänglichem Aufblähen. In dieser Lösung erzeugt Salzsäure oder Wasser einen weifsen, flockigen Niederschlag von Cellulose. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Kunstseide mit dunkelgelber Färbung, die auf Zusatz von Diphenylamin in eine dunkelblaue übergeht. Diese Reaction kann auf der Faser selbst angestellt werden und ist äufserst empfindlich. Brucin giebt sofort Rosafärbung. Kunstseide hinterliefs 1,52 Proc. Asche und enthielt 0,23 Proc. Nitratstickstoff, entsprechend 1,63 Proc. Trinitrocellulose. *Mt.*

E. Knecht. Chrombeize für Baumwolle[2]). — Gleichzeitig mit Prud'homme wurde die Beobachtung gemacht, dafs Dichromate in Gegenwart von Ammoniak durch Sulfite nicht reducirt werden, dafs aber eine Reduction sofort eintritt, wenn das Ammoniak verflüchtigt wird. H. Koechlin hat auf Anregung von Knecht dieses *Beizverfahren für Baumwolle* ausgearbeitet. Die Waare wird mit einer Lösung von 50 g Kaliumdichromat, 100 g Natriumdisulfit von 56° Tw. und 100 g Ammoniak pro Liter getränkt, dann getrocknet, zwei Minuten lang scharf gedämpft und gewaschen. W. H. Gardner empfahl in dieser Vorschrift, das Disulfit auf 260 g zu erhöhen. *Sd.*

Stärke, Dextrin, Gummi.

W. E. Stone. Die Kohlehydrate von Weizen, Mais, Mehl und Brot[3]). — In einer längeren Abhandlung wird auf Grund von Analysen die auffallende Behauptung aufgestellt, dafs der Stärkegehalt der Getreidearten 20 bis 30 Proc. niedriger sei, als gewöhnlich angegeben wird. Da die Angaben des Verfassers bezüglich der anderen Bestandtheile mit den bisherigen Befunden übereinstimmen, so bleibt ein Deficit von über 20 Proc., bezüglich

[1]) Rev. intern. falsif. **10**, 87—88, nach Chem. Centr. **68**, II. 152—153. — [2]) Ref.: Chem. Soc. Ind. J. **16**, 534. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, Rev. 39—40 (Ausz.).

dessen der Verfasser nur bemerkt, dafs das fehlende Material kein Kohlehydrat sei. *O. H.*

H. Jessen-Hansen. Die in Roggen, Gerste und Weizen in verschiedenen Entwickelungsstufen vorkommenden Kohlehydrate [1]). — In drei bis vier Entwickelungsstufen des Getreidekornes wurden Trockensubstanz, Pentosan- und Stärkegehalt, sowie die in Weingeist löslichen Kohlehydrate bestimmt. Das trockene Rohmaterial wurde bei Zimmertemperatur erst mit 90 proc. Alkohol, dann der Rückstand mit 70 proc. Alkohol ausgezogen. In den unreifen *Roggenkörnern* findet man eine bedeutende Menge in Weingeist löslicher Kohlehydrate; der Procentgehalt daran nimmt mit der Zunahme des Stärkegehaltes ab. Die weingeistlöslichen Kohlehydrate waren: 1. reducirender Zucker, wahrscheinlich Invertzucker, 2. Rohrzucker; 3. Secalose, nicht mit Sicherheit nachgewiesen; 4. ein bis drei nicht näher charakterisirte Stoffe; 5. eine von dem Verfasser *Apeponin* genannte, wahrscheinlich mit dem Lävosin von Tanret [2]) identische Verbindung. Das Apeponin wird aus dem mit 70 proc. Alkohol hergestellten Auszug gewonnen; es machte im ersten Stadium der Untersuchungen 20 Proc. der Trockensubstanz aus. Seine Zusammensetzung konnte nicht genau bestimmt werden. Das Apeponin ist nicht gährungsfähig und reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Aus wässeriger Lösung wird es durch basisches Bleiacetat nicht gefällt. Mit Resorcin und Salzsäure giebt es starke Fructosereaction [3]) und liefert bei der Hydrolyse mit Säuren nur Fructose. In Alkohol unlösliche Bestandtheile des Roggenkornes sind: 1 bis 2 Proc. Amylane; die Stärke beginnt mit 11 bis 12 Proc. und macht schliefslich 60 Proc. der Trockensubstanz aus. Pentosane $C_5H_8O_4$ sind in constanter Menge vorhanden. Die mit Sicherheit im Roggen nachgewiesenen Kohlehydrate fanden sich auch im Weizen und in der Gerste. Raffinose konnte nicht nachgewiesen werden. Zwischen den alkohollöslichen Kohlehydraten scheint zu verschiedenen Vegetationsperioden eine gröfsere Mannigfaltigkeit in ihrem gegenseitigen Verhältnifs zu herrschen als beim Roggen. *O. H.*

Soltsien. Mittheilungen aus der Laboratoriumspraxis [4]). — I. Senfmehl. Zur Unterscheidung des reinen, englischen Senfmehls von dem mit Curcumapulver gefärbten werden 5 g Mehl mit 20 g Alkohol von 80° Tr. kalt behandelt, das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt. Meistens ist das Curcumamehl mikroskopisch deut-

---

[1]) Chemikerzeit. **21**, Rep. 78 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1891, S. 2177. — [3]) Seliwanow, Ber. **20**, 181. — [4]) Ref.: Deutsche Chemikerzeit. 1897, S. 233.

lich nachweisbar. Mit Theerfarbstoffen gefärbte Mehle gaben bei Zusatz von Salzsäure zum alkoholischen Auszuge rothe Färbungen. Reine englische Mehle gaben, mit Petroläther extrahirt, ca. 38 Proc. Oel ab, deutsche Fabrikate nur 17,5 Proc. *Bl.*

J. Effront. Die Bestimmung der vergährbaren Substanzen in Getreidearten [1]). — Die usuellen Methoden der Bestimmung des Reductionsvermögens nach Verzuckerung unter Druck geben sehr wechselnde Resultate. Verfasser entfettet 3 g der feingemahlenen Körner mit Aether, trocknet und verreibt sechs Minuten lang mit concentrirter Salzsäure, wobei keine Verzuckerung eintritt. Die Flüssigkeit wird rasch auf 100 ccm gebracht und filtrirt. Eine Probe des Filtrats färbt sich mit Jod blau, ohne dafs man unter dem Mikroskop dunkle Körner von Jodstärke sehen darf. (Der Rückstand ist ebenfalls frei von Stärkekörnern.) 75 ccm des Filtrats werden nahezu vollständig neutralisirt, eingedampft, aufs alte Volumen gebracht und polarisirt. Da die Lösung nicht nur Dextrin, sondern auch präexistirende Glucose enthält, deren Drehvermögen 3,7 mal so klein ist, als das des Dextrins, ist eine Correction zu addiren, die man erhält, wenn man mittelst Fehling'scher Lösung eine Glucosebestimmung ausführt, und den der gefundenen Glucose entsprechenden Winkel mit 2,7 multiplicirt. Aus dem corrigirten Drehungswinkel wird die Stärke berechnet. 17,76° (2 Dec.-Rohr) im Soleil'schen Apparat entsprechen 1 g Stärke (Dextrin). Diese Methode giebt unter sich äufserst gut stimmende Resultate und ist rasch ausgeführt. Sie wurde verglichen mit einem ebenfalls vom Verfasser ausgearbeiteten Gährungsverfahren, das aber langwierig ist. Es besteht darin, dafs das Getreide, mit Wasser im Autoclaven behandelt, mit Malz von *bekanntem* Rendement bei 60° völlig verzuckert und dann mit an Flufssäure acclimatisirter Hefe fünf Tage lang vergohren wird. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand filtrirt und die Hälfte des Filtrates bei einer zweiten Operation anstatt Wasser zugesetzt, wodurch jetzt höhere Alkoholwerthe erhalten werden, als bei der ersten Operation. Durch Addition der halben Differenz zur gröfseren Zahl erhält man die richtigen Ausbeutezahlen an Alkohol, welche ganz constant sind und, verglichen mit den Stärkezahlen der Salzsäuremethode, durchgehends das Verhältnifs 0,65 ergeben. Das heifst 100 Thle. Stärke geben 65 Thle. Alkohol. Die anderen usuellen Methoden gaben Zahlen, die, mit den entsprechenden

[1]) Monit. scientif. [4] **11**, I, 270—275; La Bière **4**, 145; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 202—203, 950—951.

Zahlen der Gährungsmethode verglichen, schwanken zwischen 51 : 100 und 64 : 100. Hierdurch ist deren Ungenauigkeit erwiesen. *Bl.*

Balland. Sur la valeur nutritive des farines et sur les conséquences économiques d'un blutage exagéré [1]). — Balland hat das in der französischen Armee verwendete Mehl untersucht und Studien über das Mahlen angestellt; er kommt zu dem Schlufs, dafs ein übermäfsiges Beuteln des Mehles durch die Verluste an stickstoffhaltiger Substanz, Fett und Mineralstoffen für Frankreich geradezu unheilvoll wäre. *Ld.*

Geo. W. Rolfe u. W. A. Taxon. Die genaue Bestimmung der Gesammtkohlehydrate in durch Säure hydrolysirten Stärkeproducten [2]). — Die Verfasser untersuchen die Beziehung, die zwischen dem Gesammtgehalt der hydrolysirten Stärkelösung an Kohlehydraten, dem specifischen Gewichte und dem Drehvermögen besteht. Der Einfluſs des Drehungsvermögens ist so gering, dafs er bei Untersuchung von Handelsstärkezucker vernachlässigt werden kann; bei diesen genügt es, die um die Einheit verminderte Dichte durch den constant gesetzten Factor 0,00393 zu dividiren, um die Menge Kohlehydrat in 100 ccm zu erhalten, während für genaue Berechnungen der Factor variabel ist und zwar 0,004023 — 0,000001329 (195 — α_D). Die zwecks Ausrechnung dieses Factors nöthigen genauen Bestimmungen des Kohlehydratrückstandes wurden durch Trocknen der Probe im Vacuum bei 120° ausgeführt, wozu ein eigener Apparat construirt wurde, bei dessen Anwendung die Hauptmenge des Wasserdampfes durch die Pumpe, der geringe Rest durch Phosphorpentoxyd entfernt wurde. Die Berechnung dieses Factors ist gültig innerhalb der specifischen Gewichtsgrenzen 1,035 bis 1,045. *Bl.*

Geo. W. Rolfe und Geo Defren. Notiz zu „An analytical Investigation of the Hydrolysis of Starch by Acids“ [3]). — Enthält ein Druckfehlerverzeichnifs zu dieser Abhandlung [4]). *Bl.*

Fannie T. Littleton. Ueber die Bedingungen, die auf volumetrische Bestimmungen von Stärke mittelst einer Jodlösung Einfluſs haben [5]). — Die Untersuchung des Verfassers bezweckte, festzustellen, ob mit genügender Genauigkeit die volumetrische Bestimmung von kleinen Mengen von Stärke könne basirt werden auf den colorimetrischen Gebrauch von sogenannter Jodstärke.

---

[1]) Compt. rend. **122**, 1496—1498. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 698—703. — [3]) Daselbst, S. 261—263. — [4]) JB. f. 1896, S. 2278. — [5]) Amer. Chem. J. **19**, 44—49.

Bei den Untersuchungen waren alle Stärkesorten bis zum constanten Gewicht getrocknet, als Jodlösung wurde eine Jodjodkaliumlösung verwandt. Von den verschiedenen Stärkesorten gab Arrowrootstärke die intensivste Färbung und wurde deshalb als Norm angewandt. Geprüft wurden noch Kartoffelstärke, Weizenstärke, Tapioca und Reisstärke. Bei letzterer ist die Intensität der Färbung mit Jod am geringsten. Der Verbrauch von Jodlösung ist proportional der Stärkemenge, wenn man das Maximum der Färbung bestimmt. Wendet man auf dieselbe Menge Stärke Jodlösungen von verschiedener Stärke an, so bewirkt das in den schwächeren Jodlösungen enthaltene Wasser eine Dissociation der Jodstärke, so dafs zum Hervorbringen ein und derselben Farbintensität mit derselben Jodmenge um so mehr Jodlösung angewandt werden mufs, je verdünnter die Jodlösung ist. Es mufs daher die Concentration der angewandten Lösungen annähernd constant sein. Fügt man, nachdem das Maximum der Färbung erreicht ist, überschüssige Stärke hinzu, so wird die Färbung intensiver, bis ein gewisses zweites Maximum erreicht ist, ein Zeichen, dafs die durch die wässerige Jodlösung theilweise dissociirte Jodstärke mit der zugefügten Stärke wieder in Reaction tritt. Aus den auch noch auf andere beigemengte Stoffe ausgedehnten Untersuchungen ergiebt sich, dafs man nur brauchbare Resultate erhalten kann, wenn Substanzen, die viel Stärke enthalten, vorliegen und wenn man diese Substanzen vergleicht mit Stärkelösungen, deren beiderseitiger Gehalt nicht wesentlich differirt. Lösungen, die colorimetrisch verglichen werden sollen, müssen in jeder Hinsicht unter Bedingungen, die nahezu identisch sind, geprüft werden, was die Brauchbarkeit der Methode sehr beschränkt. Aus den Untersuchungen ergiebt sich ferner, dafs die sogenannte Jodstärke, wenn eine chemische Verbindung, sehr leicht dissociirbar ist durch Temperaturerhöhung, Vermehren des Wassers etc. *Tr.*

G. Rouvier. De la fixation de l'iode par les amidons de blé et de riz [1]). — Aus dem Verhalten des Jods gegen Stärke wird geschlossen, dafs, wenn Jod in einer zur Bildung der Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_5$ unzureichenden Quantität vorhanden ist, einerseits Jod in bestimmtem Verhältnifs gebunden, andererseits von der entstandenen Verbindung Jod gelöst wird. *Ld.*

Alfons Bujard. Zur Stärke- und Glycogenbestimmung in Fleischwaaren [2]). — Das im Pferdefleisch stets, in anderen Fleisch-

[1]) Compt. rend. **124**, 565—566. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. **4**, 47—48; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 671.

sorten zuweilen vorkommende Glycogen läfst sich besser nach dem Verfahren von Mayrhofer[1]) als nach demjenigen von Niebel-Salkowski bestimmen. Die Versuche des Verfassers ergaben, dafs der Glycogengehalt des Fleisches der gewöhnlichen Schlachtthiere in der Regel geringer ist als der des Pferdefleisches, dafs man aber nur ausnahmsweise bei hohen Zahlen aus dem Glycogengehalt auf Pferdefleisch schliefsen darf. Für Pferdefleisch fand Verfasser in der Trockensubstanz 1,74 bis 7,25 Proc. Glycogen; Kalbfleisch 0,34 Proc., Schweinefleisch 0,74 Proc. Bei Pferdefleisch, das geräuchert oder verschiedenen Theilen des Thieres entnommen war, ergaben sich 0,19 bis 4,62 Proc., Pferdefleischrothwurst zeigte 1,68 Proc., Pferdefleischleberwurst 5,34 Proc., Pferdefleischsalami 0,05 Proc.; Mailänder und Thüringer Salamidauerwurst nur Spuren, ebenso Schweinefleisch, während verschiedene Kalbfleischsorten 0,25 bis 1,44 Proc. zeigten, Ochsenfleisch 0,74 Proc., Rindfleisch 0,073 Proc. Die letzten Angaben beziehen sich ebenfalls auf den Glycogengehalt in der Trockensubstanz. *Tr.*

J. Mayrhofer. Zur Bestimmung der Stärke in Wurstwaaren[2]). — 10 bis 20 g werden mit 50 ccm 8 proc. alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erhitzt, die Flüssigkeit wird mit heifsem 50 proc. Alkohol verdünnt, durch ein stärkefreies Papierfilter gegossen und der gewaschene Rückstand nochmals mit 60 ccm 5 proc. wässeriger Kalilauge unter beständigem Drücken und Reiben mit einem Gummistabe auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Essigsäure angesäuert, auf 100 ccm gebracht, filtrirt und die Stärke aus einem aliquoten Theile des Filtrates, durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol, gefällt, mit immer stärkerem Alkohol, zum Schlufs mit Aether gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. *Bl.*

A. Classen. Verfahren zur Darstellung von Verbindungen von Stärke und Gummiarten mit Formaldehyd[3]). — D. R.-P. Nr. 92259. Stärke und stärkeähnliche Verbindungen, Dextrin, Gummiarten, Pectinstoffe, bezw. die sie enthaltenden Algen und Flechten werden mit Formaldehyd (oder Trioxymethylen) bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, eventuell unter Druck, in Reaction gebracht, wodurch bestimmte und beständige Verbindungen entstehen. Die „*Formalinstärke*“ besteht vermuthlich aus gleichen Molekülen der beiden Ingredienzien, das *Formalindextrin* aus 3 Mol. Dextrin und 2 Mol. Formaldehyd. Beide sind amorphe, in Wasser unlösliche Pulver und ertragen eine Temperatur von

---

[1]) Nachstehendes Referat. — [2]) Ref.: Zeitschr. Nahrungsm. **11**, 41—42. — [3]) Patentbl. **18**, Auszüge 394.

180° ohne Zersetzung. Durch verdünnte Säuren und Alkalien werden sie allmählich in ihre Bestandtheile gespalten. Die Formaldehydverbindungen sollen an Stelle des freien Formaldehyds als conservirende und antiseptische Mittel Verwendung finden. *O. H.*

Alexander Classen. Verfahren zur Herstellung von Estern der im Patent Nr. 92259 beschriebenen Formaldehydverbindungen der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen [1]). D. R.-P. Nr. 93111. — Die in vorstehendem Patent beschriebenen Verbindungen werden verestert (z. B. durch Schütteln mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid in alkalischer Lösung); oder man läfst Formaldehyd in der angegebenen Weise auf die Ester der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen einwirken. Die Acetyl- und Benzoylderivate sind weifse, geruchlose Pulver, in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich und sehr beständig. Von verdünnten Säuren werden sie nur schwer angegriffen, dagegen von Alkalien verseift. Mit Jod geben sie nicht mehr die bekannten Färbungen. *O. H.*

Alexander Classen. Verfahren zur Darstellung von Jodproducten der Verbindungen der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen mit Formaldehyd [2]). D. R.-P. Nr. 94282. — Die nach dem Patent Nr. 92259 erhältlichen Verbindungen schlämmt man in Wasser auf, leitet Dampf ein und setzt eine Lösung von Jod in Jodkalium zu, worauf noch mehrere Stunden im Wasserbade schwach erwärmt wird. Die ausgeschiedenen Jodverbindungen werden mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Sämmtliche Verbindungen besitzen eine grofse Härte und lassen sich nur schwer pulverisiren; in gröfseren Stücken sind sie metallglänzend, in pulverisirtem Zustande mit Ausnahme der Stärkeverbindung gelbbraun gefärbt. Durch schweflige Säure werden sie unter Bildung von Jodwasserstoff und Zurücklassung der ursprünglichen Formaldehydverbindung entfärbt. Die Jodverbindungen sollen zu medicinischen Zwecken verwendet werden. *O. H.*

Chicago Crescent Company. Bereitung eines *Kryptomalt* genannten Malzes. Russisches Privilegium Nr. 295 vom 26. Aug. 1897 [3]). — Das Product soll zur Umwandlung von Stärke in Zucker in Bierbrauereien und Branntweinbrennereien dienen und wird aus stärkehaltigen Materialien durch Aussaat von „Kryptogamensporen“ und unter Zugabe eines indifferenten Mittels wie Sand bereitet. Als Sporenbrut kommt Maisschimmel oder Sporen von anderen Kryptogamen, auch gewöhnliche Hefe in Betracht. *O. H.*

---

[1]) Patentbl. **18**, Auszüge 541. — [2]) Daselbst, Auszüge 750. — [3]) Chemikerzeit. **21**, 1051.

A. Wróblewski. Ueber die lösliche Stärke[1]). — Lösliche Stärke wird durch Jod rein blau gefärbt und reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Als beste Darstellungsmethode wird das Digeriren von Reisstärke mit 1 proc. Kalilauge zunächst in der Kälte, dann in der Wärme empfohlen. Die genaue Vorschrift ist im Original nachzusehen. Das schneeweifse, fast aschenfreie Präparat löst sich zu beinahe 4 Proc. in Wasser. Die Anwendung von Alkali zu dem angegebenen Zweck hat vor derjenigen von Säuren oder Diastase den Vorzug, dafs bei jenem die Spaltung auf der ersten Stufe stehen bleibt, wenigstens wenn nicht übermäfsig lange erhitzt wird. *O. H.*

Wiktor Syniewski. Ueber die lösliche Stärke[2]). — Verfasser bereitet die lösliche Stärke, indem er Kartoffelstärke mit Wasser anrührt, mit einer Lösung von Natriumhyperoxyd in Wasser vermischt und die Mischung eine Stunde lang unter zeitweiligem Umrühren in der Kälte stehen läfst. Das durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol u. s. w. gereinigte Präparat enthält nur Spuren von Asche, ist schneeweifs, amorph, geruch- und geschmacklos und nach der Formel $3\,C_6H_{10}O_5$, H_2O oder einem Vielfachen derselben zusammengesetzt. Es löst sich leicht in kaltem Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen enthalten 12,5 Proc. davon; von warmem Wasser wird es in jedem Verhältnifs gelöst. Das Drehungsvermögen der Lösung wächst mit der Concentration. Die Ausbeute an löslicher Stärke beträgt 90 Proc. des Ausgangsmaterials. Die fehlenden 10 Proc. sind mechanischer Verlust, da die Ueberführung der unlöslichen Kartoffelstärke in lösliche bei diesem Verfahren quantitativ erfolgt. *O. H.*

Otto Förster. Darstellung von löslicher Stärke und Stärkelösung[3]). — Zur Bereitung von *löslicher Stärke* erhitzt man 200 bis 300 ccm Wasser, dem 5 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,124 zugesetzt wurden, in einer tiefen Porcellanschale zum Sieden und läfst nach Entfernung der Flamme 20 bis 25 g mit wenig Wasser gleichmäfsig angerührter Stärke in dünnem Strahle unter Umrühren einfliefsen, das man fortsetzt, bis die Flüssigkeit gleichmäfsig und ziemlich dünnflüssig geworden ist. Nun wird unter beständigem Umrühren weiter erhitzt, bis die Lösung klar ist. Nach dem Erkalten wird sie filtrirt, mit Alkohol gefällt und damit bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen. Um

[1]) Ber. **30**, 2108—2110. — [2]) Daselbst, S. 2415—2418. — [3]) Chemikerzeitung **21**, 41.

das Trocknen zu beschleunigen, verdrängt man den Alkohol durch Aether und trocknet anfangs an der Luft, dann bei ganz gelinder Wärme oder besser über Schwefelsäure. Zur Darstellung von voraussichtlich haltbarer *Stärkelösung* werden 20 g Stärke auf die angegebene Weise, jedoch mit abgemessener Salzsäure von bekanntem Gehalt, in Lösung gebracht. Die genau neutralisirte und filtrirte Lösung wird mit Glycerin zu 1 Liter aufgefüllt. Sodann kann das überflüssige Wasser durch Abdampfen entfernt werden. Beide Präparate nehmen mit Jod ein tadelloses Blau an. *O. H.*

Albert Bergé. Umwandlungen der Stärke durch Schwefligsäureanhydrid und seine Lösungen[1]). — Trockene Stärke wird durch flüssiges Schwefeldioxyd unter 0° chemisch nicht verändert. Von 80° an dagegen wird das Stärkemehl durch Schwefeldioxydgas in lösliche Stärke übergeführt. Wenn man 115° nicht überschreitet, ist die Umwandlung vollständig und wird nur sehr wenig Dextrin gebildet. Bei 135 bis 140° geht die Masse vollständig in Dextrin über. Mit 2 kg Schwefligsäureanhydrid kann man 500 kg getrocknete Kartoffelstärke in Dextrin verwandeln. Mit trockenen Materialien entsteht keine Glucose. — Durch Schwefligsäurelösung wird unter 45° die Stärke, abgesehen von einer ganz schwachen Verzuckerung, nicht verändert. Bei 100° löst sich die Stärke, und ein kleiner Theil derselben geht in Zucker über. Im geschlossenen Gefäfs bei 115° mit 1 proc. Säurelösung erhält man eine gummiartige Masse, welche aus Dextrinen und etwas löslicher Stärke besteht und 5 bis 10 Proc. Glucose enthält. Die vollständige Ueberführung in Zucker findet am besten unter folgenden Bedingungen statt: 25 Thle. Stärke werden in 75 Thle. einer 3- bis 6 proc. Schwefligsäurelösung eingerührt und ungefähr eine Stunde lang (unter 6 Atm. Druck) auf 135 bis 140° erhitzt. *O. H.*

Friedrich Lippmann. Ueber die Einwirkung von Druck und Temperatur auf die Stärkeverzuckerung[2]). — Um den Zusammenhang des Temperatur- und Druckfactors bei der Stärkeverzuckerung aufzuklären und über die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode Klarheit zu bekommen, hat Verfasser eine Reihe von Verzuckerungsversuchen ausgeführt. Die Verzuckerung erfolgte in einem Autoclaven von 25 Litern Inhalt; die Heizung durch eine feingelochte Bleischlange mittelst Dampf. Die comprimirten Gase (Luft, CO_2 und SO_2) wurden ebenfalls durch eine feingelochte Schlange eingeführt, so dafs die feinen Gasstrahlen gleichsam als

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 235—236 (Ausz.). — [2]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. **26**, 657—668; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 557.

Rührvorrichtung dienen konnten. Auf 1 Liter Wasser wurden 250 g reinste Kartoffelstärke verwendet, an Schwefelsäure (concentrirt) wurden 3 Proc. des Gewichtes der angewandten Stärke, mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, angewandt. Die bei wechselndem Druck und Temperatur ausgeführten Versuche zeigen, dafs die Verkürzung der Verzuckerungsdauer nicht umgekehrt proportional der Druckerhöhung ist, sondern dafs mit wachsendem Druck die Verkürzung der Verzuckerungsdauer immer geringer wird, so dafs bei hohem Druck kleine Druckdifferenzen wenig ausmachen, während sie bei niederem Druck die Kochdauer bedeutend beeinflussen. Für die Stärkeverzuckerung ist ein besonders hoher Druck nicht vortheilhaft. Am raschesten erfolgt die Verzuckerung, wenn die Temperatur dem Siedepunkte der Flüssigkeit unter dem gegebenen Druck entspricht. Temperaturerhöhung ist für die Verzuckerung viel wichtiger als Druckerhöhung, jedoch sind Temperaturen von 120 bis 130° nicht zweckmäfsig. *Tr.*

Elek von Sigmond. Beiträge zur Einwirkung der Diastase auf unverkleisterte Stärke[1]). — Lintner's Verfahren ist ohne beständiges Rühren unsicher; deshalb hat der Verfasser einen selbstconstruirten Rührapparat verwendet, durch den immer klumpenfreie Lösungen und damit einheitliche Einwirkung der Diastase auf jedes Stärkemehlkörnchen erzielt wurde. Von jeder Art Stärke wurden annähernd 2 g abgewogen, um stets gleichmäfsig verdünnte Maischen zu erzielen, sodann mit 50 g Wasser und 50 ccm Malzextract versetzt. Die Lösungen kamen dann sofort in ein Wasserbad, das schon die erforderliche Temperatur (50, 55, 60 und 65° C.) besafs. Die Wirkungsdauer war immer vier Stunden. Danach wurde auf 200 ccm aufgefüllt, filtrirt, 100 ccm des Filtrats invertirt und der Zucker gewichtsanalytisch bestimmt. Nach Abzug des Zuckerwerthes des Malzauszuges erhält man aus dem Rest durch Multiplication mit 0,94 die Menge der in Lösung gegangenen Stärke. Bei den untersuchten Stärkesorten von Kartoffeln, Mais, Reis, Weizen, Roggen war die Kleistertemperatur 65, 68, 72, 62 und 55° C., die Lösungstemperatur 65, 70, 83, 60 bis 65 und 55 bis 60° C., invertirt wurden bei 65° 93,06, 63,58, 25,27, 94,26 und 91,28 Proc. Stärke. Wenn man die Kartoffelstärke als normal betrachtet, so scheint ihr die Weizenstärke am nächsten zu stehen; Roggenstärke verhält sich im unverkleisterten Zustande gegen Diastase viel reactionsfähiger, wogegen Mais- und Reisstärke sich am widerstandsfähigsten zeigen.

[1]) Wochenschr. f. Brauerei **14**, 412.

Das von Lintner festgestellte gleichmäfsige Verhalten der Mais- und Reisstärke lassen diese Versuche nicht erkennen, auch das Resultat Lintner's, dafs die Roggenstärke bei 60° viel weniger reactionsfähig sei, als Weizenstärke, wird durch diese Versuche nicht bestätigt, sondern vielmehr das Gegentheil nachgewiesen. *Hf.*

H. Mittelmeier. Beitrag zum Studium der Diastasewirkung auf die Stärke [1]). — Die Arbeit beschäftigt sich mit den ersten Phasen der diastatischen Hydrolyse der Stärke und beweist die Existenz einer isomeren Maltose in den Verzuckerungsproducten. Verfasser überzeugte sich zunächst, dafs Isomaltose aus Bier oder aus Stärke entgegen Lintner's Angabe durch Diastase nicht in Maltose verwandelt wird. Dann untersuchte er die Producte, welche entstehen, wenn man Stärkekleister mit Diastase bei 65° nur bis zur Verflüssigung behandelt. Schon in diesem Stadium sind *Amylo-*, *Erythro-*, *Achroodextrin* und ein *Zucker* vorhanden. Eine wässerige Lösung von primärem Erythrodextrin scheidet bei gewöhnlicher Temperatur allmählich einen pulverigen Niederschlag ab, der sich mit Jod nicht färbt, sich erst in Wasser von 80° wieder auflöst und dann auch die Rothfärbung wieder zeigt. Danach hätte man eine lösliche und eine unlösliche Varietät des primären Erythrodextrins zu unterscheiden. Primäres Erythrodextrin liefert bei weiterer Behandlung mit Diastase hauptsächlich Maltose und etwas Glucose. Secundäres Erythrodextrin bildet sich in den späteren Stadien der Stärkeverzuckerung und liefert bei weiterer Einwirkung der Diastase einen Zucker mit harzigem Osazon. Die „Erythrodextrintrübung" des Bieres wird nicht durch Alkoholfällung hervorgebracht, sondern wahrscheinlich durch Uebergang des Erythrodextrins in die unlösliche Modification. Auch von dem Achroodextrin ist eine primäre Verbindung, welche Maltose, und eine secundäre, welche einen isomeren Zucker liefert, zu unterscheiden. Der letztere Zucker, von dem Verfasser *Metamaltose* genannt, giebt ein gelatinöses, nach dem Trocknen bei 145 bis 148° schmelzendes Osazon. Bezüglich der Hydrolyse der Stärke wird folgende Hypothese aufgestellt: Die Stärke spaltet sich zunächst in zwei chemisch verschiedene Moleküle von Amylodextrin. Beide geben im weiteren Verlauf verschiedene Producte und mit sehr verschiedener Geschwindigkeit. Während das eine nur bis zu Erythrodextrin gelangt ist, hat das andere alle Phasen bis zum Zucker durchlaufen. *O. H.*

---

[1]) Monit. scientif. [4] **11**, 773—776. (Auszug aus d. Mittheil. d. österr. Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei, S. 7.)

C. J. Lintner. Zur Chemie der Stärke[1]). — Zur Beseitigung von Mifsverständnissen seiner mit Düll gemeinsam veröffentlichten Untersuchungen über die Abbauproducte der Stärke[2]) und zur Widerlegung von Widersprüchen gegen dieselben führt Verfasser Folgendes aus. Unter *Dextrinen* sollen nur die *hydrolytischen Spaltungsproducte der Stärke* mit höherem Molekulargewicht als dem der Maltose verstanden werden. Die Reversionsproducte Wohl's[3]) fallen nicht unter diese Definition. Die allgemeine Formel der Dextrine ist $(C_6H_{12}O_6)_x-H_2O_{x-1}$; das nie fehlende Reductionsvermögen ist um so gröfser, je kleiner x, das aber gröfser als 2 sein mufs. Von den Dextrinen sind auszuschliefsen die im Pflanzenreich verbreiteten löslichen Gummiarten, welche Fehling'sche Lösung nicht reduciren und in alkalischer Lösung durch Kupferhydroxyd gefällt werden, ferner die von Zulkowsky[4]) durch Erhitzen der Stärke mit Glycerin erhaltenen Spaltungsproducte. Das geeignetste Mittel zur Trennung der einzelnen Dextrine ist immer noch wässeriger Alkohol. Molekulargewichtsbestimmung, Drehungsvermögen, Reduction, Jodreaction und Osazonprobe dienen zur Diagnose. Erst wenn sich bei mehreren Fractionen, welche in starker Verdünnung und mit Alkohol verschiedener Concentration erhalten werden, Uebereinstimmung in diesen Eigenschaften und in der chemischen Zusammensetzung zeigt, kann man das Product als „rein" ansprechen. — Das *Amylodextrin* von Lintner und Düll darf mit der gleichbenannten, aber der Stärke ferner stehenden Verbindung Nägeli's[5]) nicht verwechselt werden. Da aber eine Wasseraufnahme bei der Bildung des Lintner'schen Amylodextrins[6]) wohl nicht stattfindet, indem es weder mit Fehling'scher Lösung, noch mit Phenylhydrazin reagirt, durch Barytwasser nicht gelb gefärbt, dagegen aus verdünnter Lösung quantitativ ausgefällt wird, es sich von der Stärkesubstanz somit nur durch seine Löslichkeit in Wasser und seine Unfähigkeit, einen Kleister zu bilden, unterscheidet, giebt der Verfasser selbst den Namen Amylodextrin für seine Verbindung nunmehr auf und hält es für passender, sie als lösliche Stärke oder Amidulin zu bezeichnen. — Gegenüber A. Meyer und Musculus[7]), welche die *Erythrodextrine* für Gemenge von löslicher Stärke mit Achroodextrin erklären, wird die selbständige Existenz der genannten Dextrine aufrecht erhalten. Arthur Meyer's Amylodextrin,

[1]) Chemikerzeit. **21**, 737—738; 752—754. — [2]) JB. f. 1893, S. 891; Ber. **28**, 1522. — [3]) JB. f. 1890, S. 2143. — [4]) JB. f. 1888, S. 2322; f. 1890, S. 2151. — [5]) JB. f. 1874, S. 878. — [6]) Vergl. auch Arthur Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner, Jena 1895. — [7]) Ber. **13**, 2239.

welches eine rothbraune Jodreaction giebt, ist ebenso wie Nägeli's Amylodextrin, Musculus' krystallisirte Stärke und Mittelmeier's[1]) primäres Erythrodextrin mit Lintner's Erythrodextrin II_α im Wesentlichen identisch. Henderson[2]) erhielt anscheinend dieselbe Verbindung auch mittelst Diastase. — *Achroodextrine* sind mit Sicherheit zwei bekannt. Achroodextrin I von Lintner und Düll wurde vorher schon von A. Meyer[3]) erhalten; Achroodextrin II erhielt später auch Ost[4]). Ueber das von Prior[5]) aufgefundene dritte Achroodextrin fehlen noch nähere Angaben, und die Maltodextrine α und β von Ling und Baker[6]) scheinen nicht reine Producte gewesen zu sein. — Das Vorkommen von *Isomaltose* unter den hydrolytischen Spaltungsproducten der Stärke ist von Brown und Morris[7]), von Ost[8]) und Ulrich[9]), sowie von Prior bestritten worden. Nach des Verfassers Ansicht haben die vier erstgenannten Autoren die Fractionirung nicht weit genug getrieben. Als neuer Beleg für das Vorkommen von Isomaltose unter den Spaltungsproducten der Stärke wird angeführt, dafs man aus den Umwandlungsproducten mit Oxalsäure Maltose nicht isoliren kann, obwohl sie unzweifelhaft einen Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ enthalten. Für die älteren Angaben, wonach bei der Einwirkung von Säure auf Stärkemehl Maltose entstehen soll, lassen sich in der Literatur keine experimentellen Belege auffinden[10]). Wahrscheinlich beziehen sich dieselben auf Isomaltose. Unter dieser Voraussetzung verschwindet auch der Widerspruch, der sich bei Sieben's[10]) Bestimmung der vermeintlichen Maltose im Stärkezucker durch Vergährung einerseits, durch Reduction andererseits herausstellte. Das sogenannte Maltodextrin, $C_{12}H_{22}O_{11}$, welches Ling und Baker bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke erhielten, hält Verfasser ebenfalls für Isomaltose. Von dieser aber gebe es eine vergährbare und eine unvergährbare Modification, aufser der gleichfalls unvergährbaren synthetischen Isomaltose[11]). *O. H.*

Horace T. Brown, G. Harris Morris und J. H. Millar. Experimentelle Methoden, welche bei der Untersuchung der Producte der Hydrolyse von Stärke durch Diastase angewandt wurden[12]). — Diese ausführliche Abhandlung ist als Einleitung zu

---

[1]) Wochenschr. Brauerei **12**, 480. — [2]) Dissertation, München 1897. — [3]) Untersuchungen über die Stärkekörner, Jena 1895. — [4]) Chemikerzeit. **19**, 1501. — [5]) Forschungsber. über Lebensm. **3**, 322. — [6]) Dieser JB., S. 1528. — [7]) Chem. Soc. J. **67**, 768. — [8]) Chemikerzeit. **19**, 1501. — [9]) Daselbst, S. 1523. — [10]) Vgl. Sieben, JB. f. 1884, S. 1670. — [11]) E. Fischer, Ber. **28**, 3024. — [12]) Chem. Soc. J. **71**, 72—108.

einer Reihe von Mittheilungen über die Hydrolyse der Stärke bestimmt. Indem wegen aller Details auf das Original verwiesen wird, kann hier nur eine gedrängte Inhaltsübersicht derselben gegeben werden. I. *Bestimmung des Trockengehaltes aus dem specifischen Gewicht der Lösung.* Derselbe wurde früher von Brown und Heron[1]) derart berechnet, dafs die Differenz zwischen dem specifischen Gewicht der Lösung bei 15,5° (auf Wasser = 1000 bezogen) und 1000 durch die Constante 3,86 getheilt wurde. Der Quotient giebt die Concentration an, d. h. Gramm Substanz in 100 ccm Lösung. Wenn auch dieser Divisor nicht als völlig genau betrachtet werden kann, so werden die analytischen Resultate, soweit sie Procentgehalte der Gemenge an verschiedenen Kohlenhydraten angeben, davon doch nicht beeinflufst, weil die bei der Analyse benutzten Drehungs- und Reductionsvermögen der einzelnen Verbindungen unter Anwendung des nämlichen Divisors hergeleitet wurden. Ost's[2]) Einwendungen gegen die von den Verfassern formulirten Beziehungen zwischen Rotation und Reduction beruhen daher auf einem Mifsverständnifs. Für die genaue Bestimmung der Trockensubstanz haben die Verfasser nunmehr den von Lobry de Bruyn und van Leent[3]) angegebenen Apparat benutzt. Mittelst dieser Methode wurden bei verschiedenen Concentrationen die specifischen Gewichte der Lösungen von Maltose, Dextrose, Lävulose, löslicher Stärke und den gemischten Producten der Stärkehydrolyse ermittelt und zur Ableitung der „Divisoren" für die vorkommenden Fälle verwendet. Die Resultate sind in Form von Tabellen, Curven und Gleichungen mitgetheilt; nur die letzteren können hier Platz finden. Für wasserfreie *Maltose* ist $D = 3{,}9435 - 0{,}00044\ (G - 1000) - 0{,}000001\ (G - 1000)^2$, worin D den gesuchten Divisor und G das specifische Gewicht der Lösung bei 15,5°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, bedeutet. Die mit den Divisoren erhaltenen Quotienten geben streng genommen nicht wahre Gramm in 100 ccm an, sondern das in der Luft gefundene Gewicht der Substanz, welches in einem Volumen der Lösung enthalten ist, das dem Volumen von 100 g Wasser bei 15,5° gleichkommt. Wo grofse Genauigkeit verlangt wird, wie bei der Bestimmung des Drehungsvermögens, sind die Resultate mit 0,99802 zu multipliciren. Aus den Gleichungen für D ist ersichtlich, dafs die erste Gewichtseinheit der gelösten Kohlehydrate gröfsere Erhöhung des specifischen Gewichtes be-

[1]) JB. f. 1879, S. 838. — [2]) Chemikerzeit. **19**, 1501. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 218.

wirkt, als die späteren; beim Verdünnen der Lösungen findet also immer Contraction statt. Für wasserfreie *Dextrose* ist $D = 3{,}848 - 0{,}00028\ (G - 1000) - 0{,}0000028\ (G - 1000)^2$. Bei löslicher Stärke wurde der Divisor zwischen 3,998 und 4,023 gefunden. Für die gemischten Producte der Stärkehydrolyse wurden die specifischen Gewichte und Trockengehalte der Lösungen in drei verschiedenen Umwandlungsstadien bestimmt. Für *hohe* Umwandlung, d. h. bald unterbrochene mit dem Drehungsvermögen des Products $[\alpha]_D = + 188{,}6^0$, ist $D = 4{,}032 - 0{,}0006\ (G - 1000)$. Für *mittlere* Umwandlung mit $[\alpha]_D = 173{,}9^0$ ergab sich $D = 4{,}012 - 0{,}00044\ (G - 1000) - 0{,}000001\ (G - 1000)^2$ und für *niedrige*, d. h. fast zu Ende geführte Umwandlung mit $[\alpha]_D = 149{,}7^0$ war $D = 3{,}9742 - 0{,}000403\ (G - 1000) - 0{,}0000014\ (G - 1000)^2$. Für gleiche Concentrationen der Stärkeumwandlungsproducte wächst der Divisor mit dem Rotationsvermögen der Lösung und fällt mit steigendem Reductionsvermögen, oder der Divisor verändert sich umgekehrt wie der scheinbare Maltosegehalt. Letzteren kann man aus der Reduction (unter Benutzung eines vorläufigen Divisors) bestimmen. Nach einer im Original nachzusehenden Berechnung wurden die Divisoren für verschiedene Maltosegehalte ermittelt. Die Divisoren nehmen bei gleichem Gehalt an Maltose mit zunehmender Dichte ab und fallen bei gleicher Dichte mit wachsendem Maltosegehalt. In nachstehendem Auszuge der Divisorentabelle bedeutet R das Reductionsvermögen, auf Maltose = 100 bezogen.

G	1010	1020	1030	1040
$R =$ 10 . . .	4,033	4,027	4,020	4,013
$R =$ 50 . . .	3,994	3,991	3,987	3,985
$R =$ 100 . . .	3,939	3,934	3,929	3,924.

II. *Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens.* In die Angaben des specifischen Drehungsvermögens hat sich eine grofse Verwirrung dadurch eingeschlichen, dafs für $[\alpha]_j$ zwei verschiedene Strahlen benutzt werden. Das jaune moyen von Biot ist ein Strahl, dessen Polarisationsebene durch eine Quarzplatte von 1 mm Dicke um 24° gedreht wird; seine Wellenlänge berechnet sich aus der Boltzmann'schen Dispersionsformel zu $\lambda = 0{,}0005608$ mm; sie ist in der That das arithmetische Mittel zwischen den Wellenlängen der äufsersten gelben Strahlen. Montgolfier[1]) benutzte zuerst als jaune moyen einen Strahl, der um 24,5° gedreht wird (das arithmethische Mittel der Drehung der

[1]) In der JB. f. 1874, S. 165 angegebenen Abhandlung.

Fraunhofer'schen Linien D und E) und Landolt adoptirte denselben in seinem Lehrbuche [1]). Die Wellenlänge dieses Strahles, der in keinem bestehenden Instrument Verwendung findet, ist 0,0005553; er ist keineswegs mittleres Gelb, sondern liegt dem Grün näher. Die Rotationen nach Landolt's α_j verhalten sich zu denen Biot's bei Substanzen von gleicher Rotationsdispersion wie der Quarz wie 24,5 : 24. Für Quarz und Rohrzucker ist das Verhältnifs von $[\alpha]_D : [\alpha]_j$ (Biot) 1 : 1,1075 und zu $[\alpha]_j$ (Montgolfier) 1 : 1,130. Dextrose, Maltose und andere Producte der Stärkeumwandlung haben eine höhere Rotationsdispersion; bei ihnen ist $[\alpha]_D : [\alpha]_j$ (Biot) = 1 : 1,111 und zu $[\alpha]_j$ (Montgolfier) 1 : 1,134. — III. *Bestimmung des Reductionsvermögens.* Die Verfasser beschreiben genau die Art, wie sie die Fehling'sche Lösung bereiten und anwenden. Das Reductionsvermögen der Maltose fanden sie im Mittel zu 62,24 Proc. von dem der Glucose; jedoch nimmt dasselbe mit steigender Menge des reducirten Kupferoxyds etwas ab, worüber eine bei den ferneren Analysen benutzte Tabelle mitgetheilt wird. *O. H.*

Horace T. Brown, G. Harris Morris und J. H. Millar. Specifische Drehung von Maltose und von löslicher Stärke [2]). — Das Drehungsvermögen der *Maltose* wurde in wässerigen Lösungen von verschiedener Concentration bei 15,5° bestimmt. Im Gegensatz zu den Angaben Meifsl's [3]) und in Uebereinstimmung mit Ost [4]) fanden die Verfasser dasselbe bei Concentrationen zwischen 2 und 20 Proc. constant. Darüber hinaus nimmt das Drehungsvermögen mit wachsender Concentration langsam ab. Der Mittelwerth für Concentrationen bis zu 20 Proc. beträgt $[\alpha]_D^{15,5^0} = 137{,}93^0$. Ost fand $[\alpha]_D^{20^0} = 137{,}04^0$, was nach Meifsl's Formel bezüglich der Temperatur umgerechnet $[\alpha]_D^{15,5^0} = 137{,}46^0$ ergiebt. Die noch verbleibende kleine Differenz erklären die Verfasser dadurch, dafs Ost's krystallisirte Maltose etwas hygroskopisches Wasser enthalten habe. — Die *lösliche Stärke* wurde nach Lintner durch Behandlung von Stärkemehl mit kalter verdünnter Salzsäure dargestellt; ihr Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = + 202{,}0^0$ bei 15,5°. *O. H.*

Horace T. Brown, G. Harris Morris und J. H. Millar. Die Beziehung zwischen dem specifischen Drehungsvermögen und dem Reductionsvermögen für Kupferoxyd bei den Producten der

---

[1]) Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunschweig 1879; 2. Aufl. 1898, S. 375. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 109—114. — [3]) JB. f. 1882, S. 1124. — [4]) Dieser JB., S. 1474.

diastatischen Hydrolyse der Stärke[1]). — Dafs Reductionsvermögen und specifisches Drehungsvermögen der Stärkeumwandlungsproducte in einer bestimmten Beziehung zu einander stehen, folgt schon aus den älteren Untersuchungen von O'Sullivan[2]), sowie Brown und Heron[3]) und wurde auch nach der Entdeckung von Zwischenproducten[4]) zwischen der löslichen Stärke und dem letzten Dextrin bestätigt gefunden. Gegenüber den Einwendungen von C. J. Lintner[5]) und Ost[6]) betonen die Verfasser, dafs es sich hier um ein empirisch gefundenes Gesetz handele, das keinerlei Voraussetzungen über die sonstigen Eigenschaften der Stärkeproducte enthalte. Es gilt nicht nur für das Gemisch der Umwandlungsproducte in verschiedenen Stadien der Hydrolyse, sondern auch für beliebige, durch Fällung mit Alkohol daraus abgeschiedene Fractionen und erlaubt die eine Eigenschaft mit Sicherheit zu berechnen, wenn die andere gegeben ist. Zum Beweise werden die Untersuchungsergebnisse von 70, theils ungetrennten, theils durch fractionirte Fällung abgeschiedenen Stärkeumwandlungsproducten mitgetheilt. Trägt man die Rotationsgrade derselben als Ordinaten und die Kupferreductionszahlen als Abscissen in ein rechtwinkeliges Coordinatensystem, *so liegen die Versuchszahlen auf einer geraden Linie, welche die Coordinatenschnittpunkte verbindet, die den optischen und reducirenden Eigenschaften der löslichen Stärke und der Maltose entsprechen.* Lösliche Stärke hat das Reductionsvermögen $R = 0$ und die specifische Drehung $[\alpha]_D = 202{,}0^0$, Maltose das Reductionsvermögen $R = 100$ und die Drehung $[\alpha]_D = 138{,}0^0$. Die Gleichung der Geraden ist daher

$$[\alpha]_D = 202 - \frac{202 - 138}{100} R = 202 - 0{,}64\ R.$$

Die Differenzen zwischen den nach dieser Formel berechneten und den beobachteten Werthen sind sehr gering. Auch die von Lintner und Düll[7]), sowie von Ost mitgetheilten Versuchsergebnisse stehen bei richtiger Interpretation mit dem Gesetze in Einklang. Das Relationsgesetz enthält nach der Ansicht der Verfasser den Schlüssel zu der Frage nach der Umwandlung der Stärke durch Diastase. Dagegen kann es nicht, wie Rolfe und Defren[8]) versuchten, auf die Hydrolyse durch Säuren ausgedehnt werden wegen der gleichzeitigen Bildung von Glucose neben Maltose. *O. H.*

---

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 115—123. — [2]) JB. f. 1876, S. 838; f. 1879, S. 845. — [3]) JB. f. 1879, S. 838. — [4]) JB. f. 1885, S. 1757; Chem. Centr. **66**. II, 438. — [5]) Chem. Centr. **66**, II, 439. — [6]) Daselbst, S. 593. — [7]) Ber. **26**, 2533; **28**, 1522. — [8]) Amer. Chem. Soc. J. **18**, 869.

Horace T. Brown, H. Harris Moris und J. H. Millar. Das specifische Gewicht der Lösungen und das Kupferreductionsvermögen von Dextrose, Lävulose und Invertzucker[1]). — Nach den oben angegebenen Methoden wurden die specifischen Gewichte der Lösungen genannter Zuckerarten bestimmt und für die „Divisoren" folgende weitere Gleichungen berechnet: für *Lävulose* $D = 3{,}946 - 0{,}00068\ (G - 1000) - 0{,}0000007\ (G - 1000)^2$, für *Invertzucker* $D = 3{,}897 - 0{,}00025\ (G - 1000) - 0{,}0000004\ (G - 1000)^2$. Auch hier nehmen die Divisoren mit steigender Concentration ab. Dieselben sind für Glucose und Lävulose bei gleichem specifischem Gewicht verschieden. Die Divisoren für Invertzucker wurden aus denen der beiden Hexosen berechnet, was theoretisch zwar nicht ganz richtig ist, nach experimenteller Prüfung aber keinen merklichen Fehler verursacht. Wenn man die Reductionswirkung der Dextrose $K = 100$ setzt für den Fall, dafs 1 g Zucker 2,205 g Kupferoxyd reducirt, so ist unter den von den Verfassern eingehaltenen Versuchsbedingungen für Dextrose $K = 105{,}4$ bis 117,4, für Lävulose $K = 100{,}5$ bis 107,9, für Invertzucker $K = 102{,}8$ bis 111,9. Die höheren Zahlen werden erhalten, wenn nur wenig, und die niedrigen, wenn fast das ganze Kupfer ausgefällt wird. Im ersteren Falle ist das Verhältnifs der Reductionsvermögen von Dextrose zu Lävulose zu Invertzucker wie 100 : 89,6 : 94,7, im zweiten Falle wie 100 : 94,1 : 97,1. *O. H.*

Arthur R. Ling und Julian L. Baker. Wirkung von Diastase auf Stärke. III. Mittheilung[2]). — Wenn man Maltose mit Fehling'scher Lösung unter den von Wein angegebenen Bedingungen erwärmt, so reducirt 1 g wasserfreier Maltose 1,079 g Kupfer, was nach Wein's Tafel 95,5 Proc. entspricht. Diese Tabelle giebt daher, wie auch Brown, Morris und Millar fanden, ein um 4,5 Proc. zu niedriges Resultat. Durch begrenzte Einwirkung von Diastase auf Stärkekleister bei 70° wurden neben Maltose folgende zwei in verdünntem Alkohol lösliche Producte erhalten: 1. *α-Maltodextrin*, $C_{36}H_{62}O_{31}$, identisch mit dem Maltodextrin von Brown und Morris, amorphes, weifses Pulver, wenig löslich in siedendem 85 proc., leicht löslich in siedendem 80 proc. Alkohol. $[\alpha]_D = +180°$; $R = 32{,}8$. 2. *β-Maltodextrin*, $C_{24}H_{42}O_{21}$, identisch mit Prior's Achroodextrin III, hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +171{,}6°$ und das Reductionsvermögen $R = 43{,}0$; es löst sich leichter in starkem Alkohol als das α-Maltodextrin. Durch

[1]) Chem. Soc. J. 71, 275—284. — [2]) Daselbst, S. 508—522. Frühere Mittheilungen daselbst 67, 702 und 739.

weitere Diastasewirkung werden beide Maltodextrine in Maltose übergeführt. — Aus dem Gährungsrückstande des von Lintner als Isomaltose bezeichneten Gemenges wurde eine unvergährbare *Verbindung* $C_{12}H_{22}O_{11}$ isolirt. Diese ist isomer mit Maltose, hat aber die Eigenschaften eines Maltodextrins. Ihr Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = 156$, Reductionsvermögen $R = 62{,}5$. Näheres über diese Verbindung soll später mitgetheilt werden. *O. H.*

P. Petit. Sur les hydrates de carbone restant dans la bière [1]). — Das drei Monate bei niederer Temperatur aufbewahrte Bier enthielt ungefähr die Hälfte seines Extractes an Dextrin. Dieses Dextrin enthält 3,63 Proc. Pentosen, die aus dem Malz stammen; es wird durch dreistündige Behandlung mit verdünnter Salzsäure nicht vollständig in Glycose verwandelt, man erhält dann zwei Osazone, ein Beweis, dafs aufser der Glycose auch noch andere Zuckerarten entstanden sind. Bei der Invertirung mit Säuren verhält sich das aus dem Bier gewonnene Dextrin anders, als das gewöhnliche Dextrin, es verhält sich dabei ähnlich der Melitriose. *Ld.*

P. Petit. Producte der Verzuckerung der Stärke durch Diastase [2]). — Verfasser theilt vorläufig einige noch unvollständige Versuche über die Einwirkung von Diastase auf Stärke mit. Als Stärkekleister bei 70° mit 1 Proc. gefällter Diastase behandelt wurde, konnte aus dem Reactionsproduct ein *Dextrin D* von der wahrscheinlichen Formel $(C_6H_{10}O_5)_3$ isolirt werden. Es ist ein weifser, nicht hygroskopischer Körper von dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +176{,}4°$ und dem Reductionsvermögen $R = 14{,}93$ (Einheit nicht angegeben); es giebt kein Osazon. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure liefert es zunächst *Glucose* und eine *Biose*; letztere giebt ein bei 180 bis 181° schmelzendes, in mikroskopischen Nädelchen krystallisirendes Osazon. Bei weiterer Behandlung mit Salzsäure geht die Biose ebenfalls in Glucose über. Wenn das Dextrin *D* bei 50 bis 55° abermals eine Stunde lang mit 1 Proc. Diastase behandelt wird, so entsteht eine Verbindung *A* von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_4$. Sie ist unlöslich in Alkohol und hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +157{,}7°$, sowie das Reductionsvermögen $R = 17{,}8$. Aufserdem entsteht eine in Alkohol lösliche *Biose B* mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +127°$ und dem Reductionsvermögen $R = 82{,}6$; ihr Osazon ist in heifsem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten aus. Von der Verbindung *B* bildet sich doppelt so viel als von *A*, was zu der Gleichung

[1]) Compt. rend. **124**, 510—511. — [2]) Daselbst **125**, 355—357.

führt $4\,(C_6H_{10}O_5)_3 + 4\,H_2O = (C_6H_{10}O_5)_4 + 4\,C_{12}H_{22}O_{11}$. Verfasser glaubt durch seine Versuche bewiesen zu haben, dafs bei der Wirkung der Diastase aus dem einfacheren Dextrin *D* die höher molekulare Verbindung *A* entstanden sei. *O. H.*

Robert A. Young. Fällung von Kohlehydraten durch Neutralsalze [1]). — Krystallinische Kohlehydrate werden durch Sättigung ihrer Lösungen mit Neutralsalzen nicht niedergeschlagen. Glycogen wird vollständig gefällt, wenn man seine Lösung mit Magnesiumsulfat, Natrium-Magnesiumsulfat, oder Ammoniumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur, oder mit Natriumsulfat bei 33° sättigt. Erythrodextrin wird durch solche Salze nicht gefällt und kann dadurch leicht von Glycogen unterschieden werden. Handelsdextrin giebt mit Ammoniumsulfat einen reichlichen Niederschlag, der zum Theil aus löslicher Stärke, zum Theil aus einem oder mehreren intermediären Dextrinen besteht. Achroodextrin wird von Ammoniumsulfat theilweise und Inulin theilweise von Magnesiumsulfat gefällt. Die löslichen Jodverbindungen der Kohlehydrate einschliefslich derjenigen des Erythrodextrins werden durch Sättigung mit Salzen gefällt, oft schneller als die Kohlehydrate selbst. *O. H.*

F. H. Storer. Beobachtungen über einige der chemischen Substanzen in den Stämmen der Bäume [2]). — Analysen des Verfassers ergaben, dafs die Menge der in den Baumstämmen aufgespeicherten Stärke nicht so grofs ist, als gewöhnlich angenommen wird, und dafs die Pentosane ein Reservematerial der Baumstämme bilden. Die Menge der Pentosane wurde durch Destillation des Holzes mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,06, durch Fällen und Wägen des Furfurols als Phenylhydrazinverbindung bestimmt. Bei der grauen Birke (Betula populifolia nach Aiton) wurde an Pentosanen in Procenten gefunden:

	Inneres Holz	Aeufseres Holz	Rinde
Im Mai	39,23	36,10	30,82
Im Juli	30,52	34,67	21,07
Im October	29,83	29,97	22,67

An Stärke, die nach Verzuckerung mit Diastase als Zucker bestimmt wurde, wurde in dem bei 100° getrockneten Holze desselben Baumes in Procenten gefunden:

[1]) Chem. Soc. J. **72**, I, 235—236 (Ausz.). — [2]) Bulletin of the Bussey Institution **2**, 386, 408; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 902—903.

	Inneres Holz	Aeufseres Holz	Rinde
Im Mai	4,93	5,42	7,67
Im Juli	3,83	3,87	7,52
Im October	3,75	3,51	4,24

Bemerkenswerth ist, dafs in der Rinde Stärke in höherem Grade als im Holze selbst angehäuft ist. — Bei der Bestimmung der Pentosane durch Erwärmen mit 2,5 proc. und verdünnterer Salzsäure und Bestimmung des Zuckers nach Allihn wurden, je verdünnter die Salzsäure war, um so weniger Pentosane gefunden. Der Rückstand gab dann bei der Destillation mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,06 noch reichlich Furfurol, so dafs also durch die Behandlung mit verdünnter Salzsäure die Pentosane nicht völlig zersetzt waren. — An Holzgummi wurden nach Loew's Methode im Holz 13 bis 14 Proc., in der Rinde 6,8 Proc. gefunden, an Cellulose, Rohfaser nach der Weende-Methode im Holz 52,5 bis 55,2 Proc., doch enthält diese Rohfaser noch Pentosane. Auch die nach der Methode Lange bestimmte „Cellulose", wobei ähnliche Werthe wie nach der Weende-Methode erhalten wurden, lieferte noch bei der Destillation mit Salzsäure reichliche Mengen Furfurol. *Rh.*

Komers und Stift. Bestimmung der Pentosane und des Stickstoffs in Zuckerfabrikproducten [1]). — Verfasser prüfen in einer sehr eingehenden Untersuchung den Pentosangehalt der von fünf Zuckerfabriken regelmäfsig übersandten Betriebsproducte mittelst der immer gute Resultate gebenden Phloroglucinmethode. In frischen Schnitten fanden sich 1,10 bis 1,65 Proc., in Melassen 0,42 bis 0,65 Proc., in den Zwischenproducten war der Gehalt so gering, dafs offenbar der weitaus gröfste Theil der anfänglich vorhandenen Pentosane schon bei der Saftreinigung zur Abscheidung gelangt sein mufste. Parallel zu diesen Bestimmungen wurden Bestimmungen des Gesammtstickstoffs, Eiweifsstickstoffs und Ammoniakstickstoffs vorgenommen. *Bl.*

B. Tollens. Ueber die in den Pflanzenstoffen und besonders den Futtermitteln enthaltenen Pentosane, ihre Bestimmungsmethoden und Eigenschaften [2]). — Die Abhandlung enthält einen zusammenfassenden Bericht über die von dem Verfasser und seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen [3]). Die Pentosane haben

[1]) Oesterr. Zeitschr. Rübenzuckerind. **26**, 627. — [2]) Biederm. Centr. **26**, 26—28 (Auszug aus J. f. Landw. **24**, 171—194). — [3]) JB. f. 1888, S. 2309; f. 1889, S. 2052, 2066; f. 1890, S. 2137; Ber. **24**, 3577.

die empirische Formel $C_5H_8O_4$ und sind in Wasser unlöslich; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren gehen sie in die löslichen Pentosen $C_5H_{10}O_5$ über. Zur qualitativen Entdeckung der Pentosane und Pentosen dient die Rothfärbung mit Phloroglucin resp. die Absorptionsstreifen der rothen Lösungen. Zur quantitativen Bestimmung führt man die Pentosen oder Pentosane durch Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,06 in Furfurol über. Das gefundene Furfurol wird mit dem empirischen Factor 1,84 multiplicirt, um das Pentosan zu erhalten. Das Furfurol wird in Form seines Phenylhydrazons oder seines Phloroglucids[1]) gewogen. Die verschiedenen Strohsorten enthalten etwa 25 Proc. Pentosan, Wiesenheu 18, Kleeheu 10, Maiskolben 34, Biertreber 29, Buchenholz 23 bis 33, Fichtenholz 9 Proc. Furfurol entsteht aber auch aus Oxycellulose, sowie aus den Oxydationsproducten von Rohrzucker, Stärke und Milchzucker mit Chromsäure[2]). Letztere Stoffe lassen sich von Pentosan dadurch unterscheiden, dafs sie mit Phloroglucin und Salzsäure keine Rothfärbung geben. Pentosane entstehen in manchen Fällen in Folge krankhafter Reizzustände aus Cellulose oder Stärke, z. B. bei dem Gummiflufs der Kirschbäume. Die Pentosane sind Producte des regressiven Stoffwechsels[3]). Mit dem Alter nimmt ihre Menge in den Pflanzen zu. Es werden durchschnittlich 60 Proc. der gefütterten Pentosane verdaut[4]); die Verdauungsproducte, die Pentosen, werden im Thierkörper fast völlig verbrannt. Die Hippursäurebildung scheint an die Gegenwart von Pentosanen im Futter gebunden zu sein. Nach den Untersuchungen von Pfeiffer nimmt der Gehalt der Pflanze an Rohfaser und an Pentosan gleichlaufend zu, und es ist wahrscheinlich, dafs die Pentosane mit der Cellulose nicht gemengt, sondern chemisch verbunden sind. *O. H.*

H. von Feilitzen und B. Tollens. Ueber den Gehalt des Torfes an Pentosanen oder Furfurol gebenden Stoffen und an anderen Kohlehydraten[5]). — Obwohl nachgewiesen ist, dafs aufser den Pentosanen und Pentosen auch andere Stoffe, z. B. Oxycellulose, bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol geben, so behalten die Verfasser den Namen „Pentosane“ für die Furfurol erzeugenden Pflanzenstoffe vorläufig bei. Es wurden eine Anzahl von Torfproben, sowie einige an der Torfbildung betheiligte Pflanzen auf Pentosane untersucht. *Calluna vulgaris* enthält (auf aschen-

[1]) Councler, Chemikerzeit. 1894, S. 966. — [2]) JB. f. 1893, S. 885. — [3]) De Chalmot, Ber. **27**, 2722. — [4]) Stone, Ber. **25**, 563. — [5]) Ber. **30**, 2571—2576.

freie Trockensubstanz bezogen) 15,36 Proc., *Sphagnum cuspidatum* 14,7 Proc. und *gereinigte Torfstreu* 11,41 Proc. Pentosan. Mit zunehmender Tiefe und steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt der Pentosangehalt der Torfmoore ab; die gefundenen Grenzzahlen sind 12,75 und 2,65 Proc. An Cellulose, nach der Kalischmelzmethode bestimmt, wurden in Sphagnum 21,11 Proc., in Torf aus geringer Tiefe 15,2 Proc. und in solchem aus gröfserer Tiefe 6,87 Proc. gefunden. Zur Untersuchung auf hydrolysirbare Kohlehydrate wurden die Materialien mit 1 proc. Schwefelsäure auf 130 bis 135° erhitzt. Der aus Sphagnum erhaltene Syrup lieferte 6,12 Proc. Schleimsäure, entsprechend 8 Proc. *Galactose*; aufserdem so viel Furfurol, als 19,3 Proc. *Pentosen* entspricht. In den Producten der Hydrolyse des Torfes wurden *Mannose*, *Galactose*, *Lävulose* und *Pentosen* nachgewiesen. Der ungelöste Rückstand wurde mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen und lieferte dann bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure, wodurch die Gegenwart von *Cellulose* im Torf wenigstens höchst wahrscheinlich wird. *O. H.*

H. Suringar und B. Tollens. Ueber den Gehalt der Baumwolle an Pentosan[1]). — Reine Bruns'sche Charpiewatte wurde acht Stunden lang mit 4 proc. Schwefelsäure gekocht und die in Lösung gegangenen Substanzen nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit mit Calciumcarbonat untersucht. Der durch Eindampfen und mehrmaliges Aufnehmen in Alkohol gereinigte syrupartige Rückstand gab mit Phloroglucin und Salzsäure keine Rothfärbung und keine Spectralreaction, und mit Resorcin und Salzsäure keine Lävulosereaction. Nach der Destillation mit Salzsäure war nur sehr wenig Furfurol nachweisbar. Jedenfalls enthält die Watte nur minimale Mengen *Pentosan* oder *Holzgummi*; dagegen deutet das Verhalten des Reactionsproductes sowie die Polarisation die Bildung von Dextrose an. *Sd.*

Jean Effront. Ueber ein neues Kohlehydrat, das Carubin[2]). — Die Samen des Johannisbrotes (Früchte von Ceratonia siliqua) enthalten 11,4 Proc. Wasser, 18,9 Proc. Stickstoffverbindungen, 62 Proc. Kohlehydrate und 2,3 Proc. Fett. Das Kohlehydrat des Eiweifskörpers bildet eine homogene, hornartige Masse, die sich mit Jod nicht färbt. Durch Auskochen der isolirten Eiweifskörper mit Wasser erhält man einen dicken Syrup, woraus mit Alkohol oder Barytwasser das *Carubin* $C_6H_{10}O_5$ in langen Fasern ausgefällt wird. Nach dem Trocknen bei 100° ist es weifs,

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 4 u. 5. — [2]) Compt. rend. 125, 38—40.

schwammig, sehr zerreiblich; mit Wasser oder Sodalösung wird es gelatinös; 3 bis 4 g davon geben mit 1 Liter Wasser einen dicken Syrup. In kalter verdünnter Salzsäure gelöst, besitzt das Carubin kein optisches Drehungsvermögen und reducirt nicht die Fehling'sche Lösung. Mit Salpetersäure giebt es keine Schleimsäure; beim Kochen mit Salzsäure giebt es Lävulinsäure und nur Spuren von Furfurol. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren geht es in einen rechtsdrehenden Zucker über. Das Carubin kommt auch im Roggen und in der Gerste vor. *O. H.*

Jean Effront. Ueber ein neues hydrolytisches Enzym, die Carubinase [1]). — Beim Keimen der Samen von Ceratonia siliqua soll sich ein specifisches Ferment, die *Carubinase*, bilden, welche das Carubin in löslichen Zucker überführt. Das Temperaturoptimum für das Enzym ist zwischen 45 und 50°; bei 80° wird es zerstört. In neutraler Lösung wirkt es sehr schwach; durch Zusatz von 0,01 bis 0,03 g Ameisensäure auf 100 g Flüssigkeit wird die Wirkung begünstigt. Der durch das Enzym hervorgebrachte Zucker ist stark rechtsdrehend, aber nicht reducirend. Bei der Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren geht er in reducirenden Zucker, *Carubinose*, über. *O. H.*

Jean Effront. Ueber die Carubinose [2]). — Der Zucker, welcher durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Carubin entsteht, reducirt Fehling'sche Lösung ungefähr ebenso stark wie die Dextrose; aber er unterscheidet sich von dieser durch sein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 24°$. Die *Carubinose* $C_6H_{12}O_6$ ist syrupförmig, in Wasser und Alkohol löslich und gährt sehr leicht mit Bierhefe. Das durch unvollständige Verzuckerung erhaltene Product liefert nach der Vergährung einen schwach reducirenden Rückstand von mehr als doppelt so starker Drehung als die Carubinose. Dieses Zwischenproduct zwischen Carubin und Carubinose ist weifs, amorph, löslich in Wasser, unlöslich in 95 proc. Alkohol und unvergährbar. Mit Phenylhydrazin liefert die Carubinose zwei Verbindungen, welche durch kochenden Alkohol von einander getrennt werden können: Das *Carubinosephenylhydrazon* $C_{12}H_{18}N_2O_5$ krystallisirt in blafsgelben Säulen, schmilzt unter Zersetzung bei 183°, löst sich wenig in Wasser und gar nicht in absolutem Alkohol; dagegen löst es sich in heifsem verdünntem Alkohol. Das *Carubinosazon* $C_{18}H_{22}N_4O_4$ krystallisirt in dunkelgelben Nadeln, schmilzt bei 198°, ist fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Wasser und kaltem, leicht löslich in heifsem Alkohol. *O. H.*

[1]) Compt. rend. **125**, 116—118. — [2]) Daselbst, S. 309—311.

H. Ritthausen. In Weingeist lösliches Gummi aus Roggen: Secalin[1]). — Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs das von J. Effront[2]) aus den Samen des Johannisbrotbaumes, dann aus Roggen und Gerste dargestellte *Carubin* $C_6H_{10}O_5$ zweifellos identisch sei mit dem von dem Verfasser vor 30 Jahren beschriebenen Roggengummi[3]), das er jetzt *Secalin* nennt. *O. H.*

Alberda van Ekenstein. Ueber die Carubinose und die d-Mannose[4]). — Verfasser fand, dafs die Carubinose von Effront[5]), welche er krystallisirt erhielt, mit *d-Mannose* identisch ist. Das Drehungsvermögen wurde zu $[\alpha]_D = +14{,}25^0$ gefunden. Die höhere von Effront angegebene Zahl ist durch die Gegenwart von stärker drehenden Zwischenproducten zwischen Carubin und Carubinose veranlafst, worunter sich wahrscheinlich eine noch unbekannte Bimannose befinden dürfte. *O. H.*

M. Tortelli. Ueber das Gelsolin[6]). Unter diesem Namen wird ein Faserstoff verstanden, der aus den Aesten des Maulbeerbaumes (Gelso) nach Pasqualis durch Behandeln mit verdünnten Alkalien erhalten wird und sowohl gesponnen als auch verwebt werden kann. Verfasser hat diesen Faserstoff auf seine Verwendbarkeit geprüft und ihn mikroskopisch, mikrochemisch, physikalisch und chemisch untersucht. Nach diesen Untersuchungen soll das Gelsolin ausgezeichnet verwendbar sein und dem Leinen und der Baumwolle nahestehen. *Tr.*

W. Frischmuth. Untersuchungen über das Gummi aus Ammoniacum[7]). — Eine Untersuchung über das *Gummi* des *Ammoniakharzes* ergab folgende Resultate: Das Gummi ist dem Gummi arabicum sehr ähnlich, es ist nach der Formel $2\,C_6H_{10}O_5 + C_5H_8O_4$ zusammengesetzt; es liefert Lävulinsäure, es ist stickstofffrei; seine specifische Drehung sowohl in alkalischer, als saurer oder neutraler Lösung ist $-32{,}825^0$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es 51,315 Proc. Schleimsäure resp. 41,75 Proc. Galactose, keine nachweisbare Menge von Zuckersäure. Bei der Destillation des Gummis mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Furfurol; bei der Hydrolyse mit verdünnnten Säuren entsteht Galactose, Arabinose und wahrscheinlich auch Mannose, aufserdem eine Säure, welche Fehling'sche Lösung reducirt. *Ld.*

---

[1]) Chemikerzeit. **21**, 717—718. — [2]) Siehe vorstehende Referate. — [3]) JB. f. 1867, S. 747; sowie Ritthausen, Die Eiweifskörper der Getreidearten etc., Bonn 1872, S. 96—98. — [4]) Compt. rend. **125**, 719. — [5]) Siehe vorstehende Referate. — [6]) Ann. d. Lab. chim. centr. d. Gabelle **3**, 59—106; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 819. — [7]) Russ. Zeitschr. Pharm. **36**, 541—543, 556—559, 587—590, 603—605, 617—622.

J. Dumont. Sur la dialyse des humates alcalins[1]). — Versuche ergaben, dafs die Humate dialysirbar sind, allerdings durchdringen sie unter gewöhnlichen Verhältnissen nur schwer und äufserst langsam die Pergamentmembran. Vermindert man aber den Luftdruck im Innern des Dialysators und stellt auf diese Weise Bedingungen her, wie sie beim Uebergange von Flüssigkeiten von einer Zelle in die andere stattfinden, so ist die Dialyse besser wahrnehmbar. In einer Tabelle theilt Verfasser die Resultate einiger Versuche mit, bei denen er die Dauer der Dialyse, den inneren Druck (640 bis 700 mm) und die dialysirte Menge der Flüssigkeit bestimmte, unter Verwendung verschiedener Membranen. Bei der Analyse der äufseren und inneren, dialysirten Flüssigkeit ergab sich, dafs die gelösten Substanzen die Membran nicht in gleicher Weise durchdringen. In der dialysirten Flüssigkeit fanden sich mehr Mineralsubstanzen, mehr organischer Stickstoff, so dafs anscheinend in dem durch Behandlung von Humuserde mit alkalischen Lösungen erhaltenen complexen Gemisch eine Art Scheidung sich vollzieht. Wahrscheinlich enthält die Humussubstanz organische, stickstoffhaltige Verbindungen im colloidalen Zustande vermischt mit krystalloiden Stickstoffverbindungen, die durch die Dialyse von einander getrennt werden. *Rh.*

Amine.

N. Menschutkin. Die quantitative Bestimmung der Amine in deren Salzen[2]). — Die Titrirung der Triäthylaminsalze in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali und Phenolphtaleïn sucht Verfasser auf alle organischen Amine auszudehnen. Frühere nicht ganz befriedigende Versuche werden mit reinem Material und nunmehr gutem Erfolge von B. N. Menschutkin gemeinsam mit B. P. Dybowsky wieder aufgenommen. *Bl.*

R. Jarry[3]) berichtete über eine *Verbindung von Chlorsilber mit Monomethylamin.* Das zu seinen Versuchen dienende Monomethylamin stellte er aus dem Chlorhydrat dar, welches durch Einwirkung von Formaldehyd auf Chlorammonium gewonnen und durch Behandeln mit Methylamin von den letzten, ihm anhaftenden Spuren von Chlorammonium befreit und so im völlig reinen Zustande vom Schmelzp. 225 bis 226° erhalten wurde. Er fand,

[1]) Compt. rend. **124**, 1051—1053. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 240—242; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 435—436. — [3]) Compt. rend. **124**, 963—965.

dafs Chlorsilber sich in flüssigem Monomethylamin auflöst und damit eine doppelbrechende Krystalle bildende *Verbindung* eingeht, welche wahrscheinlich die Formel $AgCl.NH_2(CH_3)$ besitzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Monomethylamin im gasförmigen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorsilber leitet und wenn man Chlorsilber in einer wässerigen Monomethylaminlösung auflöst. Die Dissociationstension dieser Verbindung beträgt 9 mm bei 0°, 32 mm bei 16,8°, 43 mm bei 20,5°, 92 mm bei 32°, 168 mm bei 41°, 312 mm bei 51°, 584 mm bei 61° und 755 mm bei 65°. *Wt.*

Ira Remsen und J. F. Norris. Die Einwirkung der Halogene auf die Methylamine [1]). — Einleiten von Trimethylamin in gekühltes Brom oder Hinzufügen von Brom zu Trimethylaminhydrobromid in Bromwasserstofflösung in der Hitze führt zu der aus absolutem Alkohol in gelben Tafeln krystallisirenden Verbindung $(CH_3)_3NBr_2$, die an Wasser die Hälfte ihres Broms abgiebt. Mit Jod wird der weit beständigere Körper $(CH_3)_3NJ_2$ erhalten; bei seiner Zersetzung wird das ganze Jod in Freiheit gesetzt. Leitet man Trimethylamin in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, so tritt mit rufsender Flamme Verbrennung ein. Ein Ueberschufs von $(CH_3)_3N$ bewirkt die Bildung eines sehr zersetzlichen weifsen Körpers. Dimethylaminhydrobromid und Brom geben $(CH_3)_2NH, Br_2$, aus dem Hydrochlorid und Brom wird wahrscheinlich $(NH_3)_2HN.BrCl$ gebildet. Mit Jod scheinen ähnliche Reactionen vor sich zu gehen. Methylamin reagirt schwieriger mit Brom und Jod. *Mr.*

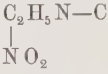
H. Umbgrove und A. P. N. Franchimont. Das Aethylnitramin und einige seiner Derivate [2]). — Das schon früher dargestellte Aethylnitramin wurde auf anderem Wege dargestellt. Diäthyloxamid geht zu 93 Proc. der Theorie in Dinitrodiäthyloxamid:

$$\begin{array}{l} CO{-}N{<}^{NO_2}_{C_2H_5} \\ | \\ CO{-}N{<}^{NO_2}_{C_2H_5} \end{array}$$

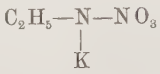
über, wenn es bei niederer Temperatur mit absoluter Salpetersäure behandelt wird. Beim Eintragen in Wasser scheidet sich das Nitroproduct ölig ab; im reinen Zustande krystallisirt es in beträchtlich grofsen, bei 35° schmelzenden Krystallen. Mit starkem wässerigem Ammoniak wird es in Oxamid und Aethylnitramin

[1]) Chem. Centr. **67**, I, 744; Amer. Chem. J. **18**, 90—95. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 386—400.

gespalten, welches letztere der eingedampften und eben gegen Congopapier sauren Lösung mit Aether entzogen wird. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,1675 ($t = 15^0$), es schmilzt 3° höher als früher angegeben, nämlich bei + 6°. Die Ausbeute ist 94 Proc. Es wurden das K-, Na-, Li-, Ag-, Ba-Salz dargestellt, ferner aus dem Ba-Salz durch doppelte Umsetzung das Zn-, Co-, Ni-, Cu-, Hg-Salz. Das Methylderivat:

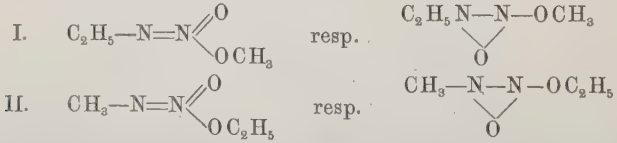


bildet sich bei längerem Stehen des Salzes:



mit Jodmethyl, es siedet bei 22 mm bei 90,5° und hat das spec. Gew. 1,1012 bei 15°. Es verhält sich in Essigsäure indifferent gegen α-Naphtylamin. Der gleiche Körper wurde aus Methylnitramin durch Einführung der Methylgruppe gewonnen[1]). Das entsprechende Diäthylnitramin siedet bei 206,5° (757 mm). Als Nebenproduct bei dieser Reaction bildet sich ein isomerer Methyläther, der als Hauptproduct erhalten werden kann, wenn statt des K- das Ag-Salz zur Reaction mit Jodmethyl gelangt. (Siedep. 36 bis 38° bei 20 mm, spec. Gew. 1,0415 bei 15°.) Das Isoäthylderivat siedet bei 46 bis 50° bei 18 mm und hat ein specifisches Gewicht von 1,000 bei 15°. Beim Erhitzen mit Alkali zersetzt es sich unter Bildung von Aldehyd. *Mg.*

Franchimont und Umbgrove. Ueber zwei Isomere des Methyläthylnitramins[2]). — Je nachdem das Methylnitramin in Form des Silbersalzes methylirt wird oder das Methylnitramin in gleicher Weise äthylirt wird, entstehen zwei isomere Methyläthylnitramine, welche beide der Isoreihe angehören und denen folgende Formeln zugeschrieben werden:



I. ist in der vorigen Mittheilung beschrieben, II., durch Aethyliren von Methylnitramin erhalten, siedet bei 18 mm bei 35° und be-

[1]) M. S. van Dissel, Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 327. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 401—410.

sitzt ein specifisches Gewicht von 1,044 bei 15°. Durch Alkali erfolgt Zersetzung im Sinne der Gleichung (für II.):

$$2CH_3N_2O_2C_2H_5 + KOH = 2N_2 + 2C_2H_5OH + CH_3OH + CHO_2K.$$

Thatsächlich wurde für I. der gebildete Alkohol als hauptsächlich Methylalkohol erkannt, während im Falle II. wesentlich Aethylalkohol sich bildete. *Mg.*

A. P. N. Franchimont und H. van Erp. Reduction des Methylbutylnitramins[1]). — Das in einer vorhergehenden Abhandlung[2]) beschriebene Methylbutylnitramin kann im festen Zustande erhalten werden, es schmilzt bei ungefähr 60°. Bei der Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure liefert das Nitramin ein Gemenge von Amin und Hydrazin, aus welchem durch Erwärmen mit dem gleichen Gewicht von Oxalsäureester Krystalle von *Oxalylmethylbutylhydrazid*, $[(CH_3)(C_4H_9)N–NH–CO]_2$, abgeschieden werden können. Der letztgenannte Körper schmilzt bei 156°, ist leicht löslich in heifsem Alkohol, fast unlöslich in Aether und besonders in Wasser. Das mit Kalihydrat abgeschiedene *Methylbutylhydrazin* ist eine alkalisch reagirende, farblose Flüssigkeit, welche unter 38 mm Druck bei 50,5 bis 51° siedet. Spec. Gew. = 0,8092 bei 15°. Es ist in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether und Wasser mischbar. Sein Hydrochlorid ist zerfliefslich und das Chloroplatinat krystallisirt schwierig. Durch Oxydation des Hydrazins in ätherischer Lösung mittelst Quecksilberoxyd erhält man das *Tetrazon* als eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von schwach alkalischem Geruch, welche unter 18 mm bei 119 bis 120° siedet. Spec. Gew. = 0,8798 bei 15°. Es reducirt die Fehling'sche Lösung selbt beim Kochen nicht, dagegen Silbernitrat nach Verlauf von einigen Tagen. Die Flüssigkeit, aus welcher das Hydrazid krystallisirt ist, enthält den Methylbutyloxaminsäureester, welcher durch das Methylbutylamin entstanden ist. Das Gemenge von Hydrazin und Amin, welches man durch Destillation der Flüssigkeit mit Kalihydrat erhält, wird nach dem Versetzen mit Salzsäure mit Natriumnitrat behandelt; das Hydrazin wird zerstört und das Amin in das Nitrosamin verwandelt, aus welchem man durch Destillation mit Kalihydrat das *Methylbutylamin* gewinnt. Dasselbe ist eine ammoniakalisch riechende, farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Aether und Wasser, welche unter 764 mm Druck bei 90,5 bis 91,5° siedet. Spec. Gew. = 0,7375 bei 15°. Das *Hydrochlorid* schmilzt bei 170 bis 171°,

[1]) Ref.: Bull. soc. chim. [3] **15**, 824—825. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 1—55.

das *Chloroplatinat* erscheint in büschelförmig vereinigten Nadeln und schmilzt bei 203° unter Zersetzung. Aus dem Hydrochlorid erhält man durch Behandlung mit Natriumnitrit das *Nitrosamin* als gelbe, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche wenig löslich in Wasser ist, sich mit Alkohol und Aether mischt und unter 767 mm Druck bei 199 bis 201° siedet. Spec. Gew. 0,9360 bei 15°. *Hr.*

A. Berg. Diagnose der secundären fetten Amine mit einatomigen Alkoholradicalen[1]). — Früher wurde gezeigt[2]), dafs bei der Behandlung von Dialkylchloraminen mit alkoholischem Kali 1 Mol. Chlorwasserstoff unter Bildung einer Aethylidenbase austritt. So giebt z. B. das Diisobutylchloramin Isobutylisobutylidenamin $C_4H_9.N:CH.CH:(CH_3)_2$. Letztere Basis wird durch Säuren in Isobutylamin und Isobutylaldehyd zersetzt. Diese Reaction kann in manchen Fällen dazu dienen, in einem secundären Amin von unbekannter Constitution die Natur der beiden Alkyle zu bestimmen. Wenn die letzteren ungleich sind, so geht die Abspaltung des Chlorwasserstoffs auf zweierlei Art vor sich, wodurch zwei metamere Amine entstehen. Das Aethylisoamylchloramin liefert überwiegend Isoamyläthylidenamin und in geringerer Menge Aethylisoamylidenamin nach der Gleichung:

$$(a+b)(C_2H_5)(C_5H_{11})NCl + (a+b)KOH = (a+b)KCl + (a+b)H_2O + a\,C_5H_{11}N:CH.CH_3 + b\,C_4H_9.CH:N.C_2H_5.$$

Das *Aethylisoamylchloramin* $(C_2H_5)(C_5H_{11})NCl$, aus dem Hydrochlorid der Base mit unterchlorigsaurem Natrium dargestellt, ist eine schwach gelbliche ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Es hat bei 0° das spec. Gew. 0,919, wird bei —50° nicht fest und siedet unter 37 mm Druck bei 72°, unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung. In Wasser ist es unlöslich. Die Zersetzung durch alkoholische Natronlauge erfolgt unter starker Wärmeentwickelung. Das nach einigen Stunden durch Wasser abgeschiedene Oel liefs sich nicht unzersetzt destilliren und wurde daher direct mit Salzsäure zerlegt. Bei der Destillation mit verdünnter Salzsäure gehen mit dem Wasser Isoamylaldehyd und Aethylaldehyd über. Aus der zurückbleibenden salzsauren Lösung der Basen wurden diese mit Kali abdestillirt, das Isoamylamin als Diisoamyloxamid und das Aethylamin als Chlorplatinat nachgewiesen. Sonach wurde durch die Gegenwart von Isoamylamin

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 297—300. — [2]) Ber. **25**, Ref. 725; ausführlich in Ann. chim. phys. [7] **3**, 289—362.

und Isoamylaldehyd in den Reactionsproducten die Anwesenheit von Isoamyl in dem secundären Amin und durch den Nachweis von Aethylamin und Aethylaldehyd diejenige von Aethyl bewiesen. Wenn die empirische Formel einer secundären Base bekannt ist, so genügt übrigens schon der Nachweis eines von den vier Zersetzungsproducten, um die Natur der Alkoholradicale zu erkennen. Im vorliegenden Falle ist das Isoamylamin am leichtesten aufzufinden. *O. H.*

Aug. Durand. Ueber die Aethylisoamylamine[1]). — Sie wurden durch Reaction von Aethyljodid auf Isoamylamin erhalten. Die secundäre Basis wurde von gleichzeitig gebildeter tertiärer und unveränderter primärer als Nitrosoverbindung getrennt. Das *Nitrosoäthylisoamylamin* $(C_2H_5)(C_5H_{11})N.NO$ ist eine goldgelbe, dicke Flüssigkeit von starkem, etwas erstickendem, an Amylverbindungen und an Pfefferminze erinnerndem Geruch. Es siedet unter 85 mm Druck bei 144° und löst sich ein wenig in Wasser, dem es eine deutliche gelbe Farbe ertheilt. Das *Aethylisoamylamin* $(C_2H_5)(C_5H_{11})NH$ ist eine farblose, dicke, stark und ammoniakalisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,764 und dem Siedep. 127° unter Normaldruck. Sein *Platinchloriddoppelsalz* $(C_7H_{16}NH_2Cl)_2PtCl_4$ krystallisirt in orangerothen Nadeln. Das *Golddoppelsalz* $C_7H_{16}NH_2Cl, AuCl_3$ ist ein gelber, unlöslicher Syrup, der nach längerer Zeit einige Krystallnadeln absetzt. Das *Oxalat* $2NH(C_2H_5)(C_5H_{11}), C_2H_2O_4$ krystallisirt in Büscheln von seidenglänzenden Nadeln. — Das *Diäthylisoamylamin* $(C_2H_5)_2NC_5H_{11}$ wurde aus dem Gemenge der Chlorhydrate der Basen nach der Abscheidung des Nitrosoäthylisoamylamins, sowie aus den Waschwässern des letzteren erhalten[2]). Es ist eine farblose, dicke, nach Pyridin riechende Flüssigkeit vom corrigirten Siedep. 155°. Seine Löslichkeit in Wasser ist gering und nimmt mit steigender Temperatur ab. Das *Pikrat* $(C_2H_5)_2(C_5H_{11})N, C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisirt in grofsen, flachen Nadeln oder Blättern von glänzend gelber Farbe und schmilzt bei 75°. *O. H.*

S. Gabriel und G. Eschenbach. Ueber Dibromdiäthylamin[3]). — In phenoxylirten primären Aminen läfst sich, wie früher[4]) gezeigt wurde, durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren die Phenoxylgruppe abspalten und durch Halogen ersetzen. Diese Reaction wurde nunmehr auch auf secundäre Amine der Fettreihe ausgedehnt. Das Hydrobromid des Imidodiäthylen-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 405—408. — [2]) A. W. Hofmann, JB. f. 1851, S. 488. — [3]) Ber. **30**, 809—813. — [4]) Ber. **24**, 3232; **25**, 420, 3047.

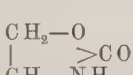
phenyläthers[1]) $NH(C_2H_4.O.C_6H_5)_2$ wurde mit rauchender Bromwasserstoffsäure sechs Stunden lang auf 150° erhitzt. Die entstandene Lösung hinterläfst beim Eindampfen *Dibromdiäthylaminhydrobromid* $(C_2H_4Br)_2NH_2Br$, welches nach der Reinigung farblose, in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht lösliche, durch Aether fällbare, bei 199 bis 200° schmelzende Krystallschuppen bildet. Das *Pikrat* $C_4H_8Br_2NHC_6H_3N_3O_7$ bildet rhombische Krystalle vom Schmelzp. 128°, das *Jodwismuthsalz* $3C_4H_8Br_2NH_2J$, $2BiJ_3$ kurze, rubinrothe, bei 164 bis 165° schmelzende Nadeln, das *Chloroplatinat* $(C_4H_8Br_2NH)_2H_2PtCl_6$ lange orangerothe Nadeln, die bei 209° sintern und bei 222° unter Schäumen schmelzen. Aus der wässerigen Lösung des Hydrobromids wird durch Kalilauge die bromhaltige Base als leicht zersetzliches Oel abgeschieden. Wenn man das Hydrobromid längere Zeit mit Silbernitratlösung erwärmt, so wird das Brom vollständig herausgenommen und *Diäthoxylaminnitrat* $(HO.C_2H_4)_2NH_2NO_3$ gebildet. Dieses krystallisirt aus warmem Alkohol in farblosen, spitzen Rhomben, welche an der Luft nicht zerfliefsen, bei 69° schmelzen, sich äufserst leicht in Wasser und warmem Alkohol und nicht in Aether lösen. Das *Goldchloriddoppelsalz* $C_4H_{10}O_2NH_2AuCl_4$ besteht aus feinen, goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 119 bis 120°; das *Platinchloriddoppelsalz*[2]) $(C_4H_{10}O_2NH_2)_2PtCl_6$ aus orangerothen Nadeln, die bei 160 bis 161° unter Aufschäumen schmelzen. *O. H.*

Elizabeth Jeffreys. Ueber die Darstellung der höheren Amine der aliphatischen Reihe: Pentadecylamin[3]). — Die Darstellung von Aminen nach A. W. Hofmann durch Behandlung von Säureamiden in wässeriger Lösung mit Brom und Natronlauge liefert bekanntlich mit zunehmendem Molekulargewicht der Amide stets geringere Ausbeuten. Dagegen läfst sich die von Lengfeld und Stieglitz[4]) gemachte Beobachtung, dafs Säurebromamide auch in methylalkoholischer Lösung durch Natriummethylat die Beckmann'sche Umlagerung erfahren und die Uräthane der Amine bilden, mit Vortheil zur Darstellung der höheren Amine verwerthen. Das Palmitinsäurebromamid konnte nicht dargestellt werden; dagegen wurde *Palmitinsäurechloramid* $C_{15}H_{31}.CO.NHCl$ durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Palmitinsäureamid mit einer wässerigen von unterchloriger Säure und Natriumhypochlorit erhalten. Das Chloramid schmilzt

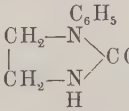
[1]) JB. f. 1881, S. 536. — [2]) Vgl. Wurtz, JB. f. 1861, S. 507. — [3]) Ber. **30**, 898—901. — [4]) Chem. Centr. **64**, II, 567; **65**, II, 37; **68**, I, 49.

bei 70 bis 71° und löst sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Durch Behandlung mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung wird es fast quantitativ in Pentadecylmethyluräthan übergeführt: $C_{15}H_{31}.CO.NHCl + NaOCH_3 = C_{15}H_{31}.NH.CO_2CH_3 + NaCl$. Indessen kann man die umständliche Bereitung des Chloramids umgehen, wenn man Palmitinsäureamid in Methylalkohol löst, mit methylalkoholischer Natriumlösung und dann mit Brom versetzt und zuletzt kurze Zeit erwärmt. Die Ausbeute an Uräthan beträgt 83 bis 94 Proc. der theoretischen. *Pentadecylcarbaminsäuremethylester* bildet eine fettglänzende krystallinische Masse, schmilzt bei 61 bis 62° und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin. Durch Destillation desselben mit gelöstem Kalk gewinnt man das *Pentadecylamin* $C_{15}H_{31}NH_2$. Dieses ist eine farblose, wachsartige Masse von eigenthümlichem Geruch; es schmilzt bei 36,5° und siedet bei 298 bis 301°. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Ligroin und zieht mit gröfster Begierde Wasser und Kohlensäure aus der Luft an. Das *Hydrochlorid* $C_{15}H_{31}NH_3Cl$ ist eine weifse, sich fettig anfühlende Masse, welche sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen zersetzt und sich kaum in Wasser, dagegen leicht in Alkohol löst. Sein *Platindoppelsalz* ist nach der Formel $(C_{15}H_{31}NH_3)_2PtCl_6$ zusammengesetzt. Der *Pentadecylharnstoff* $C_{15}H_{31}.NH.CO.NH_2$ schmilzt bei 109°, das *Benzoylpentadecylamin* $C_{15}H_{31}.NH.CO.C_6H_5$ bei 78°. *O. H.*

S. Gabriel und G. Eschenbach. Notizen über Bromäthylamin und Vinylamin[1]). — Zur Darstellung des inneren Anhydrids der Oxäthylcarbaminsäure:



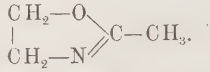
liefsen Gabriel und Eschenbach Natriumbicarbonat statt wie früher Silberoxyd auf Bromäthylaminbromhydrat einwirken. Durch Kochen dieser Verbindung mit Anilin entsteht Aethylenphenylharnstoff:



vom Schmelzp. 157 bis 158°. 6 g Bromäthylaminbromhydrat drei Stunden mit 18 ccm Essigsäureanhydrid gekocht, liefern nach

[1]) Ber. **30**, 2494—2497.

Abdestilliren des Anhydrids im Vacuum mit Alkali destillirt 1 g μ-Methyloxazolin:



Rein siedet die Base bei 109,5 bis 110,5° bei 757,5 mm. Sie riecht süfslich pyridinartig, liefert ein Chloroplatinat vom Zersetzungspunkt 192°, ein Chloraurat vom Schmelzp. 184 bis 185°. Vinylamin reagirt lebhaft mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Thioäthylamin, isolirt in Form seines Pikrats vom Schmelzp. 210°[1]:

$$2\,C_2H_3NH_2 + H_2S = \begin{matrix} NH_2—CH_2—CH_2 \\ NH_2—CH_2—CH_2 \end{matrix}\!>S. \qquad \textit{Mg.}$$

S. Gabriel und G. Eschenbach. Darstellung des Allylamins[2]). — Die Darstellung von Allylamin aus Allylsenföl mit Schwefelsäure nach A. W. Hofmann[3]) giebt unbefriedigende Ausbeute, wahrscheinlich wegen Bildung von Hydroxypropylamin[4]). Dagegen erhält man 76 Proc. der theoretischen Ausbeute, wenn man das Senföl mit Salzsäure bis zur Lösung am Rückflufskühler kocht, die Lösung zur Trockne eindampft und mit Kali zersetzt. Mit Bromwasserstoffsäure geht die Zerlegung des Senföles zwar schneller, doch bildet sich gleichzeitig β-Brompropylaminhydrobromid[5]). Sättigt man die Lösung dann mit Bromwasserstoff und erhitzt sie im Rohre auf 100°, so geht alles Allylamin in die genannte Verbindung über. Zum Nachweis des Allylamins eignet sich das *Pikrat* $C_3H_5NH_2 . C_6H_3N_3O_7$, derbe, citronengelbe Nadeln, nach vorangegangener Sinterung bei 140 bis 141° schmelzend. *O. H.*

A. Partheil u. H. von Broich. Beiträge zur Kenntnifs der gebromten Basen der Fettreihe[6]). — Durch Behandlung von 1 Mol. Dibrompropyltrimethylammoniumbromid mit 2 Mol. alkoholischem Kali gelangte Partheil[7]) früher zu dem *Trimethintrimethylammoniumbromid*

diese Verbindung wurde später von Paal[8]) für *Propargyltrimethylammoniumbromid* erklärt. Um die Constitution derselben aufzuklären, wurden neue Versuche unternommen. Trimethin-

---

[1]) Gabriel, Ber. **24**, 1114. — [2]) Ber. **30**, 1124—1125. — [3]) JB. f. 1868, S. 663. — [4]) Vgl. JB. f. 1883, S. 640. — [5]) JB. f. 1889, S. 983. — [6]) Ber. **30**, 618—621. — [7]) JB. f. 1889, S. 793; Ann. Chem. **268**, 155. — [8]) Ber. **24**, 3035.

trimethylammoniumchlorid bildet ein *Platindoppelsalz* $[C_3H_5 . N(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$, welches in feinen, braunrothen Nadeln, oder in harten Säulen krystallisirt und in Alkohol unlöslich ist. Das *Pikrat* bildet gelbe, federartig angeordnete Nadeln und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur schwer in Wasser und Alkohol. Das Trimethintrimethylammoniumhydroxyd kann im Vacuum destillirt werden; jedoch erhält man es nicht ganz rein. Unter gewöhnlichem Druck spaltet es sich partiell in Trimethylamin und eine zweite Verbindung, welche nicht Propargylalkohol ist. Aus Allylbromid und Methylamin kann man Methylallylamin nicht erhalten; es entsteht vielmehr *Diallylmethylamin* $(C_3H_5)_2NCH_3$ als farblose bei 112° siedende Flüssigkeit. Dagegen erhält man Methylallylamin leicht durch Reaction von Methyljodid auf Allylamin. Durch Ueberführung in die *Nitrosoverbindung* $C_3H_5N(NO)CH_3$ wird es gereinigt. Letztere ist ein gelbliches, alkalisch reagirendes Oel, siedet bei 170 bis 174° und löst sich ziemlich beträchtlich in Wasser. Das *Methylallylamin* $C_3H_5 . NH . CH_3$ ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 64 bei 66° siedet und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. *Methylallylammoniumplatinchlorid* $[C_3H_5 . NH_2(CH_3)Cl]_2PtCl_4$ bildet gelbe, bei 164° schmelzende Krystalle, welche wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser, nicht in Alkohol löslich sind. Durch Addition von Brom zu Methylallylammoniumbromid entsteht *Dibrompropylmethylammoniumbromid* $(C_3H_5Br_2)NH_2Br(CH_3)$, das aus heifsem Alkohol in farblosen Säulen krystallisirt, welche bei 179° unter leichter Braunfärbung schmelzen, sich nicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol und sehr leicht in Wasser lösen. Das entsprechende *Platinchloriddoppelsalz* $[C_3H_5Br_2 . NH_2(CH_3)Cl]_2PtCl_4$ ist ein krystallinischer Niederschlag; das zunächst ölig ausfallende *Golddoppelsalz* $C_3H_5Br_2NH_2(CH_3)Cl . AuCl_3$ geht beim Reiben in gelbe Krystalle über, welche sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösen. — *Dimethylallylamin* $C_3H_5N(CH_3)_2$ bildet sich bei 24 stündigem Erhitzen von 1 Mol. Allylbromid mit 2 Mol. Dimethylamin in 70 proc. alkoholischer Lösung. *Dimethylallylammoniumplatinchlorid* $[C_3H_5NH(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$ stellt, aus heifsem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, rothbraune, in Alkohol unlösliche Krystalle vor. Durch Addition von Brom zu dem entsprechenden Bromid entsteht *Dibrompropyldimethylammoniumbromid* $C_3H_5Br_2NH(CH_3)_2Br$; es krystallisirt aus siedendem Alkohol in langen Nadeln, welche bei 188 bis 189° unter Zersetzung schmelzen und sich nicht in Aether lösen. Mit überschüssigem Brom bildet es ein sehr zersetzliches, in gelb-röthlichen Nadeln krystallisiren-

des *Perbromid*. Das *Chlorid* $C_3H_5Br_2NH(CH_3)_2Cl$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen Nadeln, die sich bei 175° bräunen und bei 185° unter Zersetzung schmelzen. Das *Platinsalz* $[C_3H_5Br_2NH(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$ bildet in Alkohol unlösliche, gelbe Krystalle; das *Goldsalz* $C_3H_5Br_2NH(CH_3)_2Cl.AuCl_3$ löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und in Alkohol. Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibrompropyldimethylammoniumbromid führte nicht zu einem einheitlichen Product. — Das bereits von Reboul[1]) dargestellte *Allyltriäthylammoniumbromid* bildet mit Brom ein krystallisirendes *Perbromid* $C_3H_5Br_2N(C_2H_5)_3Br + 2Br$, rothbraune Nadeln, unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in absolutem Alkohol. Das Perbromid liefert bei der Reduction mit Alkohol das *Dibrompropyltriäthylammoniumbromid* $C_3H_5Br_2N(C_2H_5)_3Br$, farblose, hygroskopische Krystallnadeln, sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Das *Platinsalz* $[C_3H_5Br_2N(C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$ bildet rothbraune Blättchen, welche bei 228 bis 230° unter Zersetzung schmelzen, das *Goldsalz* $C_3H_5Br_2N(C_2H_5)_3Cl.AuCl_3$ lange Nadeln. 1 Mol. alkoholisches Kali führt das Dibrompropyltriäthylammoniumbromid in *Bromallyltriäthylammoniumbromid* $C_3H_4BrN(C_2H_5)_3Br$ über, weifse, hygroskopische Kryställchen, aus alkoholischer Lösung durch Aether fällbar. Das *Platindoppelsalz* $[C_3H_4BrN(C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$ bildet gelbrothe Krystalle. Durch Behandeln mit 2 Mol. alkoholischem Kali liefert das Dibrompropyltriäthylammoniumbromid beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether ein hygroskopisches, weifses Krystallmehl von *Trimethintriäthylammoniumbromid* $C_3H_3.N(C_2H_5)_3Br$, aus dessen mit Chlorsilber umgesetzter Lösung auf Zusatz von salzsäurehaltiger Platinchloridlösung das *Platinsalz* $[C_3H_3N(C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$ krystallisirt. *O. H.*

N. A. Orloff. Ueber Tetraallylammoniumalaun[2]). — Dieser krystallisirt in Octaëdern von der Zusammensetzung $(C_3H_5)_4NAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ und verliert sein Wasser bei 100° nur sehr langsam. 1 Thl. Tetraallylammoniumjodid bewirkt beim Auflösen in 1 Thl. Wasser eine Abkühlung um 7°. *O. H.*

Marcel Delépine. Hexaméthylène-amine et ses dérivés nitrosés. Thermochimie[3]). — Die molekulare Verbrennungswärme des *Hexamethylentetramins*, $C_6H_{12}N_4$, ist 1005,85 Cal. bei constantem Volumen, 1006,53 Cal. bei constantem Druck. Die Bildungswärme aus den Elementen berechnet sich daraus zu 26,73 Cal. — Die

[1]) JB. f. 1881, S. 408. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. **36**, 212—213. — [3]) Compt. rend. **123**, 650.

Lösungswärme (1 Mol. auf 1,5 Liter Wasser) beträgt 4,80 Cal. — Die *Verbrennungswärme des Nitrats*, $C_6H_{12}N_4O_2HNO_3$, wurde zu 957,28 resp. 955,86 Cal. gefunden. Bildungswärme 92,94 Cal. — Die *Lösungswärme des Nitrats* (1 Mol. in 6 bis 10 Liter Wasser) beträgt 14,26 Cal. — Die *Neutralisation* der Base mit Salpetersäure (je 1 Mol. der Base und der Säure auf 2 Liter Wasser) entwickelt 2,37 Cal. — Das *Dinitrosopentamethylentetramin* $C_5H_{10}(NO)_2N_4$, zeigt die *molekulare Verbrennungswärme* von 873,14 Cal. bei constantem Volumen, von 872,28 Cal. bei constantem Druck. Die Bildungswärme aus den Elementen berechnet sich zu 55,78 Cal. — Das *Trinitrosotrimethylentriamin*, $C_3H_6(NO_2)_3N_3$, wurde gleichfalls untersucht, doch wird von dem Verfasser die Formel $C_4H_8(NO_2)_4N_4$ bevorzugt. Auf diese gerechnet ist die Verbrennungswärme des Körpers 747,24 resp. 745,96 Cal., woraus die Bildungswärme 91,76 Cal. folgt. *H. G.*

Marcel Delépine. Sels d'hexaméthylène-amine[1]). — Die Neutralisation von in Wasser gelöstem Hexamethylentetramin (1 Mol. auf 1 Liter Wasser) durch verschiedene verdünnte Säuren (1 Mol. im Liter) gab folgende Werthe:

	Cal.		Cal.
$\frac{1}{2}HCl$	1,13	$\frac{1}{2}NO_3H$	1,15
$1HCl$.	2,13	$1NO_3H$.	2,19
$2HCl$.	2,32	$2NO_3H$.	2,37
$\frac{1}{4}SO_4H_2$	2,11	$\frac{1}{2}C_2H_4O_2$.	0,53
$\frac{1}{2}SO_4H_2$	4,10	$1C_2H_4O_2$	0,81
$1SO_4H_2$.	3,51	$2C_2H_4O_2$	1,06

Demnach functionirt das Hexamethylentetramin hauptsächlich als einsäurige Base, deren Salze durch das Wasser schon etwas hydrolysirt sind. — Die Lösungswärmen der Base und einiger ihrer Salze finden sich in der folgenden Zusammenstellung:

	Cal.
$C_6H_{12}N_4$ (kryst.)	— 4,80
$C_6H_{12}N_4$, HCl	— 3,94
$C_6H_{12}N_4$, NO_3H	— 5,50
$C_6H_{12}N_4$, $2NO_3H$	— 14,26
$C_6H_{12}N_4$, $\frac{1}{2}SO_4H_2$	+ 0,91
$C_6H_{12}N_4$, SO_4H_2	— 1,60
$C_6H_{12}N_4$, $SO_4H_2 + H_2O$ . . .	— 4,71

[1]) Compt. rend. **123**, 888.

Aus diesen Zahlen werden die Bildungswärmen der festen Salze bei ihrer Entstehung aus fester Base und fester Säure berechnet. *H. G.*

Marcel Delépine. Ueber eine neue Methode zur Bereitung der primären Amine[1]). — Durch Kochen der Jodalkylate des Hexamethylenamins mit verdünnter Salzsäure erhielt Verfasser früher[2]) die jodwasserstoffsauren Salze primärer Basen. Thermochemische Erwägungen veranlassen ihn nun, die Umsetzung in alkoholischer Lösung auszuführen; sie erfolgt dann nach der Gleichung $C_6H_{12}N_4 . RJ + 3HCl + 12C_2H_6O = 6CH_2(OC_2H_5)_2 + 3NH_4Cl + RNH_2 . HJ$. Als Beleg für die Brauchbarkeit der Methode zur Darstellung primärer Amine wird die Bereitung von *Allylamin* und *Benzylamin* beschrieben. Man rührt pulverisirtes Hexamethylentetramin in sein vier- bis fünffaches Gewicht Chloroform, fügt etwas mehr als 1 Mol. Allyljodür, bezw. Benzylchlorür zu und erwärmt sehr gelinde auf dem Wasserbade. In kurzer Zeit bilden sich etwa 96 Proc. der theoretischen Menge von den Verbindungen $C_6H_{12}N_4, C_3H_5J$ bezw. $C_6H_{12}N_4, C_7H_7Cl$; diese werden abgesaugt und mit Chloroform gewaschen. Man erhält diese Verbindungen in prächtigen Krystallen, wenn man eine Chloroformlösung des Hexamethylenamins mit dem betreffenden Alkylhalogenid bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst. Das *Hexamethylenaminjodallylat* $C_6H_{12}N_4, C_3H_5J$ bildet weifse, fast geruchlose, bitter schmeckende, anscheinend rhombische Krystalle, welche sich gegen 140° färben und unter Zersetzung bei 148° schmelzen. In Aether und Chloroform ist es unlöslich, in Alkohol ziemlich und in Wasser leicht löslich. — Das *Hexamethylenaminchlorbenzylat* $C_6H_{12}N_4, C_7H_7Cl$ gleicht der vorstehenden Verbindung, schmeckt noch bitterer, färbt sich bei 180° und schmilzt unter Zersetzung bei 192°. Mit Platinchlorid giebt es einen blafsgelben zarten, sehr wenig löslichen Niederschlag des *Platindoppelsalzes* $(C_6H_{12}N_4, C_7H_7Cl)_2PtCl_4$. — Um das Amin zu erhalten, löst man das Ammoniumsalz in den aus obiger Gleichung zu berechnenden Mengen von 95 proc. Alkohol und wässeriger Salzsäure. Man erwärmt gelinde, bis Krystalle von Chlorammonium erscheinen, worauf sich die Reaction fast von selbst fortsetzt. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten, wovon die obere, aus Methylendiäthyläther bestehende, abdestillirt wird. Man wiederholt die Destillation noch zweimal mit je einem Drittel der ursprünglich angewandten Mengen von Alkohol und Salzsäure. Dadurch

---

[1]) Compt. rend. **124**, 292—295; Bull. soc. chim. [3] **17**, 290—297. — [2]) Chem. Centr. **66**, I, 740.

wird die als Zwischenproduct entstandene Methylenverbindung des primären Amins zersetzt. Der Destillationsrückstand besteht aus festem und gelöstem Salmiak und chlor- oder jodwasserstoffsaurem Amin. Das freie Amin wird nach den üblichen Methoden vom Ammoniak getrennt. *O. H.*

A. Eichengrün und L. C. Marquart. Verfahren zur Darstellung von Jodoformhexamethylenamin, D. R.-P. Nr. 87812 [1]). — Danach ist die Affinität des Jodoforms zu Hexamethylentetramin eine so grofse, dafs diese Körper sich nicht nur direct verbinden, sondern dafs das Jodoform auch das Hexamethylenamin aus seinen Verbindungen mit Phenolen, Säurechloriden und Aldehyden unter Bildung des *Additionsproductes*, $C_6H_{12}N_4 . CHJ_3$, verdrängt. Das neue Product bildet ein farbloses, in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliches Pulver, welches bei 178° unter explosionsartiger Zersetzung schmilzt. Aus Amylacetat läfst es sich in kleinen Nädelchen gewinnen. Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf das neue Product wird kein Jodsilber gefällt; in Berührung mit Säuren und Alkalien, selbst schon bei längerer Einwirkung von Wasser, wird es leicht in seine Componenten zerlegt. *Sd.*

A. Eichengrün und L. C. Marquart. Verfahren zur Darstellung von Jodoformverbindungen der Halogenalkyl- und -alkylenderivate des Hexamethylenamins, D. R.-P. Nr. 89243 [2]). — Ebenso wie mit Hexamethylen [3]) liefert das Jodoform molekulare Additionsproducte mit den Halogenalkyl- oder den Halogenalkylenderivaten des Hexamethylenamins, wie sie aus Halogenderivaten der Alkyle oder Alkylene und Hexamethylenamin entstehen. Die resultirenden Körper werden schon in der Kälte durch Säuren oder Alkalien in ihre Componenten gespalten. Man kann sie auch durch kurzes Erwärmen von Jodoformhexamethylenamin mit Halogenalkylen oder -alkylenen in absolutem Alkohol oder Amylacetat erhalten, doch sind auf diesem Wege die Ausbeuten weniger befriedigend. *Sd.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung einer Verbindung aus Chloral und Hexamethylentetramin [4]). — Die neue *Verbindung*, welche beim Zusammenbringen von *Chloral* mit *Hexamethylentetramin* (z. B. in wässeriger Lösung) entsteht und die für medicinische Zwecke Verwendung finden soll, bildet nadelförmige Krystalle, die in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer

---

[1]) Ref.: Ber. 29, 744. — [2]) Ref.: Ber. 29, 1027. — [3]) Siehe vorstehendes Referat. — [4]) Ref.: Ber. 29, 746; D. R.-P. Nr. 87933.

löslich sind, durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Bildung von Formaldehyd zersetzt werden und die beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen bei 139 bis 140° schmelzen. *Sd.*

Carl Kjellin. Zur Kenntnifs der β-substituirten Hydroxylamine[1]). — Nach der früher[2]) beschriebenen Methode wurden noch zwei weitere β-alkylirte Hydroxylamine dargestellt. m-Nitrobenz-synaldoxim wurde mit Isopropyljodid in der Kälte oder Isopropylbromid in der Wärme in *Isopropyl-m-nitroisobenzaldoxim*:

$$O_2N.C_6H_4.CH.N.CH(CH_3)_2$$
$$\qquad\qquad\quad O$$

übergeführt. Die Verbindung besteht aus kleinen, gelben Prismen vom Schmelzp. 138°, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und heifsem Benzol. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure entsteht daraus das *chlorwasserstoffsaure β-Isopropylhydroxylamin* $C_3H_7NH_3OCl$, farblose, hygroskopische, bei 55° schmelzende Prismen. Die *freie Base* $C_3H_7.NH.OH$ sublimirt in seideglänzenden, weifsen Nadeln, schmilzt bei 87°, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Aether; aus heifsem Ligroin krystallisirt sie in Prismen. Aus dem Hydrochlorid erhält man mit Kaliumcyanat den *Isopropylhydroxyharnstoff* $C_3H_7(OH).N.CO.NH_2$; dieser krystallisirt in breiten Nadeln, welche unter beginnender Zersetzung bei 104 bis 106° schmelzen, in Aether unlöslich, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. — *Normalpropyl-m-nitroisobenzaldoxim* $O_2N.C_6H_4.\overset{\frown}{CH.O.N}.C_3H_7$, mit sehr geringer Ausbeute erhalten, bildet kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 65°, ist äufserst löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in Benzol, schwer löslich in Ligroin. Bei der Spaltung mit Salzsäure entsteht das *Hydrochlorid des Propylhydroxylamins* als gelbes, nicht erstarrendes Oel. Das freie *β-Propylhydroxylamin* $C_3H_7.NH.OH$ bildet weifse Nadeln, schmilzt unzersetzt bei 46° und löst sich leicht in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. Mit *Allylsenföl* erzeugt es den *Propylallylhydroxythioharnstoff* $C_3H_7.(OH).N.CS.NH.C_3H_5$, bei 53 bis 54° schmelzende Nadeln. Durch neue Versuche an vier β-Alkylhydroxylaminen wurde festgestellt, dafs sie beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre hauptsächlich nach der Gleichung $RR_1CH.NH.OH = RR_1CO + NH_3$ in Ammoniak und Aldehyd, bezw. Keton zerfallen[3]).

[1]) Ber. **30**, 1891—1895. — [2]) JB. f. 1893, S. 916. — [3]) Vgl. Lossen, JB. f. 1889, S. 1172.

Beim Methylhydroxylamin wurde fast die berechnete Menge Ammoniak erhalten, bei höheren Homologen wegen gleichzeitiger Verkohlung weniger. Die zu erwartenden Aldehyde konnten nicht direct nachgewiesen werden, wohl aber das aus der Isopropylverbindung entstehende Aceton in Form von Mesityloxyd. Wenn das chlorwasserstoffsaure Isopropylhydroxylamin der trockenen Destillation unterworfen wird, so erhält man das Aceton als solches. *O. H.*

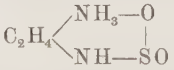
A. Werner und A. Gemeseus. Ueber Aethylendihydroxylamin[1]). — Veranlafst durch eine Notiz Luxmoore's[2]) berichten die Verfasser in einer vorläufigen Mittheilung, dafs sie Benzamidoxim durch Aethylenbromid in den Aethylenäther[3]), und diesen durch Natriumnitrit in brom- oder chlorwasserstoffsaurer Lösung in *Dibenzenylbrom-* oder *-chloroximäthylenäther* übergeführt haben. Der Chlorkörper schmilzt bei 59 bis 60° aus Eisessig krystallisirt. Das Reactionsproduct in bromwasserstoffsaurer Lösung läfst sich in zwei Fractionen trennen, die in Aether nicht lösliche Portion wird von Alkohol aufgenommen und daraus in dünnen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 100° erhalten. Der ätherlösliche Theil wird nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzp. 81 bis 82° erhalten. Längere Berührung mit Wasser führt das erstgenannte Product in das isomere niedrig schmelzende über. Der durch Natriumalkoholat aus dem Halogenproducte dargestellte Aethyläther wurde bislang nicht rein erhalten; concentrirte HCl führt ihn bei viertelstündigem Eindampfen auf dem Wasserbade, Entfernen des Benzoëäthers und der Benzoësäure in salzsaures *Aethylendihydroxylamin*, $HCl.O.NH_2.CH_2.CH_2.NH_2O.HCl$, glänzende Blättchen, über. *Mr.*

A. Michaelis und P. Graentz. Ueber die Thionylderivate der aliphatischen Diamine[4]). — In Fortsetzung der Untersuchung über Thionylamine[5]) wurden nunmehr auch solche Derivate von aliphatischen Diaminen dargestellt. Durch Behandlung von wasserfreiem Aethylendiamin in ätherischer Suspension mit Thionylchlorid wurde *Thionyläthylendiamin* $C_2H_4(NSO)_2$ erhalten. Es ist eine hellgelbe, etwas dickliche Flüssigkeit von stechendem, an Chlorkalk erinnerndem Geruch; unter 25 mm Druck siedet es bei 100°, und beim Abkühlen erstarrt es zu einer bei 5,5° schmelzenden, gelben Krystallmasse. Beim Aufbewahren zersetzt sich die Verbindung. In Wasser sinkt sie zunächst unter und löst sich

---

[1]) Ber. **29**, 1161—1164. — [2]) Chem. Soc. J. **67**, 1018—1019. — [3]) Ber. **19**, 1485. — [4]) Ber. **30**, 1009—1014. — [5]) JB. f. 1893, S. 908—913.

dann als schwefligsaures Aethylendiamin auf. In ätherischer Suspension verbindet sich Aethylendiamin mit trockenem Schwefeldioxyd zu einem hygroskopischen, weifsen Niederschlag, wahrscheinlich $C_2H_4(NH_2)_2$, $2SO_2$, der unter fortwährendem Verlust von Schwefeldioxyd in *Aethylenthionaminsäure* $C_2H_4(NH_2)_2$, SO_2 übergeht. Diese ist als inneres Salz



zu betrachten; beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. *Benzaldehyd-Aethylenthionaminsäure* $H_2N.C_2H_4.N(SO_2H).CH(OH).C_6H_5$ entsteht aus Aethylendiamin, Schwefeldioxyd und Benzaldehyd, oder auch wenn Thionyläthylendiamin in alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd versetzt wird. Die Verbindung bildet kleine, weifse Blättchen, die bei 169° schmelzen, sich sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether, Benzol u. s. w. lösen. Die wässerige Lösung zersetzt sich bald. *Salicylaldehyd-Aethylenthionaminsäure* $C_2H_4(NH_2)_2, SO_2, C_7H_6O_2$ ist ein hellgelbes, hygroskopisches, krystallinisches Pulver, das sich beim Erhitzen zersetzt. *Anisaldehyd-Aethylenthionaminsäure* $C_2H_4(NH_2)_2, SO_2, C_8H_8O_2$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 166°. Die *Zimmtaldehydverbindung* $C_2H_4(NH_2)_2, SO_2, C_9H_8O$ bildet einen schwach gelb gefärbten, bei 165° unter Zersetzung schmelzenden Niederschlag. Die *Furfurolverbindung* $C_2H_4(NH_2)_2, SO_2, C_5H_4O_2$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in kurzen, gelbbraunen Nadeln; sie schmilzt bei 153°. — *Thionyltrimethylendiamin* $C_3H_6(NSO)_2$ bildet eine goldgelbe, stechend und zugleich etwas aromatisch riechende, bei — 20° nicht erstarrende und unter 26 mm Druck bei 117° siedende Flüssigkeit. Die *Benzaldehydverbindung* $C_3H_6(NH_2)_2, SO_2, C_7H_6O$ schmilzt bei 102°; die *Salicylaldehydverbindung* $C_3H_6(NH_2)_2, SO_2, C_7H_6O_2$ ist ein sehr hygroskopisches, citronengelbes, bei 104° schmelzendes Pulver; *Anisaldehyd-*, *Zimmtaldehyd-* und *Furfurolverbindung* verhalten sich ähnlich. *O. H.*

L. Etaix und P. Freundler. Ueber das active Methylbutylendiamin [Methyl-2-diaminobutan-1-4][1]). — Das Drehungsvermögen der Ester der activen β-Methyladipinsäure[2]) weicht von dem „Gesetz des Asymmetrieproductes“[3]) insofern ab, als es vom Propylester an mit zunehmender Gröfse der Alkyle wieder steigt, statt asymptotisch abzunehmen. Die Verfasser untersuchten nun,

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 805—808. — [2]) Daselbst [3] **13**, 6, 823. — [3]) Vgl. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 268.

welche Aenderung das Drehungsvermögen bei Verkürzung der Kette erfahren werde. Für den als Ausgangsmaterial dienenden *β-Methyladipinsäure-Aethylester* wurde jetzt $[\alpha]_D = +3^0$ gefunden [1]). Durch sechsstündiges Erhitzen mit Hydrazinhydrat im geschlossenen Gefäfs auf 150 bis 170° wurde derselbe in das *Hydrazid* $H_3N_2.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO.N_2H_3$ übergeführt. Dieses krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 136°; es löst sich in Wasser, siedendem Alkohol und in Aceton; aber in kaltem Alkohol und in anderen organischen Lösungsmitteln ist es fast unlöslich. Durch Behandlung mit Natriumnitrit und Essigsäure in wässeriger Lösung wird es in *β-Methyladipinsäureazid* $C_5H_{10}(CON_3)_2$ übergeführt. Das Azid ist ein schweres, bräunliches, bei — 10° nicht fest werdendes Oel, das sich seiner grofsen Zersetzlichkeit wegen nicht vollständig reinigen läfst. Man nimmt es in Aether auf, wäscht die Lösung mit Eiswasser, trocknet sie möglichst schnell mit Chlorcalcium und erwärmt sie mit absolutem Alkohol am Rückflufskühler. Nachdem die erste Reaction beendigt ist, destillirt man den Aether ab und erhitzt den Rückstand mit einer neuen Menge Alkohol. Da das Azid nicht vollständig trocken ist, bildet sich neben dem Carbaminsäureester die Carbaminsäure des Methylbutylens, ersterer nach der Gleichung $C_5H_{10}(CON_3)_2 + 2C_2H_5OH = C_5H_{10}(NH.CO_2C_2H_5)_2 + 2N_2$. Das Gemenge der beiden Verbindungen wird mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 130 bis 150° erhitzt und dadurch in Alkohol, Kohlensäure und chlorwasserstoffsaures Diamin zersetzt. Das *β-Methylbutylendiamin* $H_2N.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.NH_2$ ist eine leicht bewegliche, giftig riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und bei 170° siedet. In alkoholischer Lösung hat sie das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +30{,}5^0$; dieses ist höher als die Drehung der Methyladipinsäure. Die Verkürzung der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen langen Ketten hat also den erwarteten Effect gehabt. Bemerkenswerth ist, dafs die verschiedenen Reactionen, welche von dem Methyladipinsäureester zu dem Diamin führten, die Verbindung nicht racemisirt haben. Das *Hydrochlorid* $C_5H_{10}(NH_3Cl)_2$ krystallisirt in kleinen, in Wasser und Alkohol löslichen Säulen. Das *Platindoppelsalz* $C_5H_{10}(NH_3Cl)_2PtCl_4$ bildet orangefarbene Flitter, die bei 200° unter Zersetzung

[1]) Damit fällt aber die auffallendste Unregelmäfsigkeit in der Reihe der Ester, nämlich der Zeichenwechsel beim Aethylester (früher war — 0,9° gefunden worden) weg und erscheint daher auch eine erneute Untersuchung der übrigen Ester nöthig. *O. H.*

schmelzen und sich in kaltem Wasser schwer lösen. Das *Pikrat* krystallisirt in kleinen, gelben Nadeln und zersetzt sich gegen 180°. Das *Dibenzoylderivat* besteht aus weifsen Nadeln, schmilzt bei 151 bis 152°, löst sich in Alkohol, jedoch nicht in Wasser. *O. H.*

C. Tanret. Ueber die Glucosine[1]). — Durch Reaction von Ammoniakwasser auf Glucose bei 100° erhielt Verfasser früher[2]) ein Basengemenge, woraus er *α-Glucosin* $C_6H_8N_2$ vom Siedep. 136° und *β-Glucosin* $C_7H_{10}N_2$ vom Siedep. 155 bis 160° isolirte. Bei einer Wiederholung dieser Versuche kamen Brandes und Stochr[3]) zu dem Resultate, dafs das α-Glucosin *Monomethylpyrazin* $C_5H_6N_2$ und das β-Glucosin *Dimethylpyrazin* $C_6H_8N_2$ gewesen seien. Demgegenüber hält der Verfasser seine früheren Angaben aufrecht und sucht die abweichenden Resultate von Brandes und Stoehr durch verschiedene Arbeitsweise zu erklären. *O. H.*

Ed. Lippmann und Carl Regensdorfer. Ueber Einwirkung von Dichloräthylamin auf Aethylamin[4]). — Die Verfasser liefsen Aethyldichloramin[5]) in überschüssiges Aethylamin, das in einer Kältemischung stand, eintropfen. Dabei entsteht *Aethyldiäthylidendiamin*:

$$C_2H_5 . N{<}\begin{matrix}CH(CH_3)\\CH(CH_3)\end{matrix}{>}NH$$

nach der Gleichung:

$$C_2H_5NCl_2 + 4NH_2 . C_2H_5 = 2ClNH_3 . C_2H_5 + C_6H_{14}N_2 + CH_3.$$

Von einem noch vorhandenen Chlorgehalt wurde der flüssige Antheil der Reactionsproducte in ätherischer Lösung durch Behandlung mit Aluminiumamalgam und etwas Wasser[6]) befreit. Das Aethyldiäthylidendiamin ist eine wasserhelle, campherähnlich riechende Flüssigkeit, welche unter 10 mm Druck bei 35 bis 39° siedet, unter gewöhnlichem Druck aber nicht unzersetzt destillirbar ist. Es mischt sich mit Wasser, reagirt alkalisch, giebt mit ammoniakalischer Silberlösung in der Wärme einen Silberspiegel, mit Sublimatlösung metallisches Quecksilber und mit Kaliumbichromat Chromoxyd. Dagegen reducirt es alkalische Kupferlösung nicht. Gegen Säuren ist die Base unbeständig. Durch Salzsäure wird sie in Aldehyd, Ammoniak, Aethylamin und wahrscheinlich Aethyl- oder Diäthylhydroxylamin gespalten; mit Schwefelsäure scheint die Zersetzung in etwas anderer Weise zu verlaufen. *O. H.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 801—802. — [2]) JB. f. 1885, S. 1733. — [3]) JB. f. 1896, S 1840. — [4]) Ber. **30**, 2053—2057. — [5]) JB. f. 1876, S. 679; Ber. **8**, 1077. — [6]) J. pr. Chem. [2] **54**, 18.

Aminoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen.

Ludwig Knorr. Ueber den Amidoäthylalkohol (1-2-Aethanolamin), über das Diäthanolamin und das Triäthanolamin [1]). — Amidoäthylalkohol ist durch Wurtz [2]) und Gabriel [3]) nur in seinen Salzen bekannt geworden. Dem Verfasser gelang es, bei Wiederholung der Wurtz'schen Versuche die drei Aethanolamine in reinem Zustande zu isoliren. Aethylenoxyd wird unter Kühlung in überschüssiges starkes Ammoniakwasser eingetragen und die Mischung einige Stunden sich selbst überlassen. Je gröfser der Ueberschufs des Ammoniaks ist, desto mehr Mono- und desto weniger Triäthanolamin bildet sich. Aus der Lösung lassen sich die drei Basen durch fractionirte Destillation (von 200° an unter vermindertem Druck) abscheiden. Die Darstellung derselben aus Aethylenchlorhydrin ist umständlicher und schwieriger. Das *Aethanolamin* $H_2N.CH_2.CH_2OH$ ist ein farbloses, dickflüssiges, stark basisches Oel von schwachem, an Aethylendiamin erinnerndem Geruch. Es zieht aus der Luft Kohlensäure und Wasser an; es zerstört die Epidermis, und seine Dämpfe rauchen an feuchter Luft. Es siedet unter 757 mm Druck bei 171° und besitzt eine der Formel entsprechende Dampfdichte; spec. Gew. $d_4^{20} = 1{,}022$. Mit Wasser und Alkohol mischt sich das Aethanolamin in jedem Verhältnifs; es löst sich dagegen sehr schwer in Ligroin und Benzol, etwas leichter in Chloroform; 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Aether. Das *Chloraurat* $C_2H_4(OH)NH_3Cl.AuCl_3$ krystallisirt in optisch zweiaxigen, sehr leicht löslichen Nadeln und schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 190°. Ein schwer lösliches Salz bildet das Aethanolamin mit der „*Pikrolonsäure*“ (1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon). Das *pikrolonsaure Aethanolamin* $C_2H_7NO.C_{10}H_8N_4O_5$ krystallisirt in büschelförmig verwachsenen, gelben Nadeln; es schmilzt unter Zersetzung bei 225°, löst sich schwer in Wasser, in 100 Thln. heifsem und 400 bis 500 Thln. kaltem Alkohol. Das *Dibenzoylderivat* $C_7H_5O.NH.C_2H_4.O.C_7H_5O$ krystallisirt in dünnen Blättchen vom Schmelzp. 76°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. *Diäthanolamin* $HN(C_2H_4OH)_2$ ist ein wasserhelles, dickflüssiges Oel vom spec. Gew. $d_4^{20} = 1{,}0966$ und dem Siedep. 270° unter 748 mm Druck.

---

[1]) Ber. **30**, 909—921; Berichtigung S. 1492. — [2]) JB. f. 1859, S. 493; f. 1861, S. 507. — [3]) JB. f. 1888, S. 979, 985.

Beim Abkühlen erstarrt es zu einer faserig-krystallinischen Masse, welche bei 28° schmilzt und an der Luft zerfliefst. Mit Wasserdämpfen ist die Base nicht flüchtig, mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnifs mischbar, sehr schwer löslich in Ligroin, Benzol und Aether, leichter in Chloroform. Das *Goldchloriddoppelsalz* $C_4H_{10}O_2.NH_2.AuCl_4$ krystallisirt aus wässeriger Lösung in langen Nadeln und schmilzt nach vorhergegangenem Sintern bei 122°. Das *Pikrat* $C_4H_{10}O_2.NH.C_6H_3N_3O_7$ krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in sechsseitigen Blättchen vom Schmelzp. 109 bis 110°. Das *pikrolonsaure Salz* $C_4H_{10}O_2.NH.C_{10}H_8N_4O_5$ bildet kurze, gelbe, optisch zweiaxige Prismen, die sich bei 216° nach vorhergehender Bräunung zersetzen und sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Das *Tribenzoylderivat* $C_7H_5O.N:(C_2H_4O.C_7H_5O)_2$ wurde nicht krystallisirt erhalten. Beim Erhitzen mit 70 proc. Schwefelsäure auf 160° geht das Diäthonalamin in *Morpholin* [1]) $NH(C_2H_4)_2O$ über. — *Triäthanolamin* [2]) $N(CH_2.CH_2OH)_3$ ist ein in der Kälte zähflüssiges, in der Hitze leichtflüssiges, hell weingelbes Oel, das sich an der Luft allmählich dunkler färbt, bei 20° das spec. Gew. 1,1242 besitzt und unter 150 mm Druck bei 277 bis 279° siedet. Es zieht Wasser und Kohlensäure aus der Luft an und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Diäthanolamin. Auf Zusatz von Aetzkali zur wässerigen Lösung scheidet sich allmählich ein Kalisalz in feinen Nadeln aus. Das *Hydrochlorid* $C_6H_{15}O_3NHCl$ ist schwerer löslich in Wasser, als die beiden anderen Hydrochloride, und unlöslich in Alkohol; es schmilzt bei 177°. Das *Platinchloriddoppelsalz* $(C_6H_{15}O_3NH)_2PtCl_6$ krystallisirt aus Weingeist in wasserfreien Säulen und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 118 bis 119°. Das *Chloraurat* $C_6H_{15}O_3NH.AuCl_4 + H_2O$ bildet charakteristische vierseitige Blättchen; das getrocknete Salz schmilzt bei 77 bis 78°, das wasserhaltige etwas tiefer. Das *Pikrat* $C_6H_{15}O_3N.C_6H_3N_3O_7$ krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln, die unter Sintern bei 126 bis 127° schmelzen und sich in Wasser und Alkohol erheblich schwerer lösen, als die Pikrate von Mono- und Diäthanolamin. 1 Thl. löst sich in 100 Thln. kalten Alkohols. *Tribenzoyltriäthanolamin* $N(CH_2.CH_2.O.C_7H_5O)_3$ ist ein zähflüssiger Syrup.

O. H.

Oscar Piloty und Otto Ruff. Ueber die Reduction des tertiären Nitroisobutylglycerins und das Oxim des Dioxyacetons [3]).

---

[1]) Ber. **22**, 2084. — [2]) Vgl. Wurtz, JB. f. 1861, S. 508. — [3]) Ber. **30**, 1656—1665.

— Bei der Reduction einer Lösung von tertiärem Nitroisobutylglycerin (10 g)[1]) und krystallisirtem Aluminiumsulfat (45 g) in 300 ccm Wasser mit 360 g 2,5 proc. Natriumamalgam bei 0° entsteht *tertiäres Isobutylglyceryl-β-hydroxylamin (Methylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1.3)*, $(CH_2OH)_3C(NHOH)$, das aus absolutem Alkohol in gut ausgebildeten, spitzen Prismen mit schrägen Endflächen krystallisirt und bei 140° (corr.) schmilzt. Die Verbindung bräunt Curcuma und fällt aus den Lösungen der meisten Metallsalze die Hydroxyde. Sie reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Ihr *Oxalat*, $[(CH_2OH)_3C.NH(OH)]_2C_2O_4H_2$, bildet zarte, schillernde Blättchen, die bei etwa 141° unter Zersetzung schmelzen, ihr *Pikrat*, $(CH_2OH)_3C.NH(OH).C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Essigester in kurzen Prismen vom Schmelzp. 113 bis 114° (corr.). Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die Lösung des β-Hydroxylaminderivates in Normalsalzsäure bildet sich die *Nitrosoverbindung*, $(CH_2OH)_3C.N(NO).OH$, die aus Alkohol in ziemlich derben rhombischen Tafeln krystallisirt und gegen 147° unter lebhafter Zersetzung schmilzt. Ihr *Bleisalz*, $[(CH_2OH)_3C.N(NO)O]_2Pb$, krystallisirt aus wenig Wasser in weifsen Nadeln, ihr *Methylester*, $(CH_2OH)_3C.N(NO).OCH_3$, scheidet sich beim Eindampfen seiner alkoholischen Lösung in Säulchen oder Stäbchen vom Schmelzp. 158 bis 160° (corr.) aus. Quecksilberoxyd führt das Methylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1.3 in alkoholischer Lösung in *Dioxyacetoxim (Oxim des Dioxyacetons)*, $(CH_2OH)_2C:NOH$, über, nach der Gleichung: $(CH_2OH)_3CNH(OH) + 2O = (CH_2OH)_2C:NOH + HCOOH + H_2O$. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in spitzen Pyramiden vom Schmelzp. 84° (corr.), sie reducirt Fehling'sche Lösung erst in der Wärme oder nach dem Kochen mit Säuren und liefert mit überschüssigem Phenylhydrazin ein *Osazon*, $C_3H_4O(N_2HC_6H_5)_2$ (gelbe Blättchen vom Schmelzp. 131°), das mit dem von E. Fischer und Tafel[2]) aus Glycerose erhaltenen identisch ist. Dasselbe Dioxyacetoxim läfst sich auch aus *Glycerose* (alkoholisch-ätherische Lösung) und Hydroxylamin (alkoholische Lösung) darstellen. Mit Natriumamalgam und Eisessig nach dem Verfahren von Tafel[3]) und Goldschmidt[4]) reducirt, liefert das Dioxyacetoxim nicht das erwartete Amin, sondern hauptsächlich *Isopropylamin*. Es ist dies der erste Fall, bei welchem durch Natriumamalgam in der Zuckergruppe die Alkoholgruppen durch

[1]) Compt. rend. **121**, 210 (L. Henry). — [2]) JB. f. 1887, S. 2246. — [3]) JB. f. 1886, S. 681. — [4]) Daselbst, S. 1902.

Wasserstoff zersetzt wurden. Das *Amin des Dioxyacetoxims*, $(CH_2OH)_2CH.NH_2$, entsteht aus dem Dioxyacetoxim durch Einwirkung von Natriumamalgam und Aluminiumsulfat neben etwas Isopropylamin und Ammoniak. Das Chlorhydrat dieses Amins, $(CH_2OH)_2CH.NH_2.HCl$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in ziemlich hygroskopischen Blättchen vom Schmelzp. 95 bis 97°. — Aus dem Henry'schen Nitroisobutylglycerin läfst sich nach diesem Verfahren das *Aminoisobutylglycerin* erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmelzp. 167,5°. *Se.*

Oscar Piloty und Otto Ruff. Ueber einige Aminoalkohole der Fettreihe [1]). — *Tertiäres Isobutylglycol-β-hydroxylamin* (Methyl-2-hydroxylamino-2-propandiol-1.3), $(CH_2.OH)_2C(CH_3).NH.OH$, entsteht durch Reduction einer Lösung von Nitroisobutylglycol (10 g) und krystallisirtem Aluminiumsulfat (34,4 g) in Wasser (300 ccm) mit 2,5 proc. Natriumamalgam (285 g) bei 0°. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol-Aether in flachen, an den Enden zugeschärften Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, bei 122 bis 123° (corr.) schmelzen und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reduciren. Dieses Alkylhydroxylamin hat alle charakteristischen Eigenschaften einer Base, sein *Pikrat*, $[(CH_2.OH)_2C(CH_3)NH.OH].C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet gelbe, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 134°, das *Oxalat*, $[(CH_2.OH)_2C(CH_3)NH.OH]_2C_2O_4H_2$, krystallisirt aus Alkohol in derben, quadratischen, sehr hygroskopischen Säulen vom Schmelzpunkt 95 bis 96°. Bei der Oxydation des Methylhydroxylaminopropandiols mit Quecksilberoxyd läfst sich ein *Acetylcarbinoloxim*, $(HO.CH_2)(CH_3)C=N.OH$, erhalten, das mit dem aus Acetylcarbinol [2]) gewonnenen Oxim identisch ist, sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht löst und aus heifsem Chloroform in Prismen vom Schmelzp. 71° (corr.) krystallisirt. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Essigsäure im Wasserbade geht dieses Oxim in *Methylglyoxalosazon*, $C_{15}H_{16}N_4$ [3]), über. Dieses Osazon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in büschelförmig angeordneten, feinen Nadeln vom Schmelzp. 144 bis 145°. Von den bisher wenig gekannten *Aminoalkoholen* konnte das *Aminoisobutylglycerin* und das *Aminoisobutylglycol* in freiem Zustande isolirt, das *Aminoglycerin* bis jetzt aber nur in wässeriger Lösung und in Form seiner Salze gewonnen werden. Diese Aminoalkohole sind sehr beständige Verbindungen, ihre gröfstentheils hygroskopischen Salze

---

[1]) Ber. **30**, 2057—2068. — [2]) JB. f. 1872, S. 457; f. 1881, S. 505. — [3]) JB. f. 1887, S. 1159; f. 1888, S. 1368.

sind in Wasser sehr leicht löslich, ihre Sulfate und Oxalate sind in absolutem Alkohol schwer löslich. Das *Chlorid* des *Aminoglycerins*, $[(CH_2.OH)_2CH.NH_2]HCl$, wird bei der Reduction einer Lösung von Dioxyacetonoxim (5 g) und krystallisirtem Aluminiumsulfat (83,6 g) in Wasser (600 ccm) mit 2,5 proc. Natriumamalgam (650 g) bei 0° gewonnen. Aufserdem bilden sich Ammoniak und Isopropylamin [1]). Das sehr hygroskopische *Sulfat*, $[(CH_2.OH)_2CH.NH_2]_2.H_2SO_4$, krystallisirt aus ganz absolutem Alkohol in derben Blättchen, das charakteristische *Oxalat*, $[(CH_2.OH)_2CH.NH_2]_2C_2O_4H_2$, aus wenig verdünntem Alkohol in zarten, schillernden Blättchen. — *Tertiäres Isobutylglycerylamin (Methylol-2-amino-2-propandiol-1,3)*, $(CH_2.OH)_3C.NH_2$, läfst sich aus der wässerigen Lösung seines Jodhydrats (siehe unten) durch Digeriren mit Bleihydroxyd gewinnen. Das Jodblei wird durch absoluten Alkohol vollends abgeschieden, das gelöste Bleihydroxyd mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat im Vacuum eingedampft. Man erhält so das gesuchte Amin in langen, derben Spiefsen. Die Base ist in Wasser sehr leicht löslich, sie krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 167 bis 168° und läfst sich im Vacuum nicht unzersetzt destilliren. Das *Jodhydrat*, $[(CH_2.OH)_3C.NH_2]HJ.+\frac{1}{2}C_2H_5,OH$, bildet sich bei der Reduction des Nitroisobutylglycerins mit rauchender Jodwasserstoffsäure. — Es krystallisirt aus Alkohol in stark lichtbrechenden Krystallen von theilweise octaëdrischem Habitus und schmilzt bei 188 bis 189°. Das *Chlorhydrat*, $[(CH_2.OH)_3C.NH_2]HCl$, läfst sich am besten durch Reduction des Nitroisobutylglycerins mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es krystallisirt aus 95 proc. Alkohol in farblosen, stark lichtbrechenden, sechsseitig ausgebildeten Blättchen vom Schmelzp. 149°, aus Wasser in grofsen, dicken, durchsichtigen Tafeln. Das in Wasser sehr leicht lösliche *Sulfat*, $[(CH_2.OH)_3C.NH_2]_2H_2SO_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen, sechsseitigen, bei 167° schmelzenden Blättchen, das in Alkohol schwer lösliche *Oxalat*, $[(CH_2.OH)_3C.NH_2]_2C_2O_4H_2$, scheidet sich aus mäfsig verdünntem Alkohol in anscheinend monoklinen Nadeln ab, die sich bei etwa 188° lebhaft zersetzen. Natriumnitrit wirkt auf das Chlorhydrat des Methylolaminopropandiols in der Kälte unter Bildung des Aminnitrits ein. Dasselbe zersetzt sich beim Kochen unter lebhafter Gasentwickelung, die Isolirung des entsprechenden Alkohols gelang jedoch nicht. Beim sechsstündigen Erhitzen des Chlorhydrats mit Essigsäureanhydrid

[1]) Vgl. diesen JB., S. 1557.

und Eisessig auf dem Wasserbade entsteht das *Triacetylmethylolaminopropandiolchlorhydrat*, $[(CH_2 . OCO CH_3)_3 C . NH_2] HCl$, das aus Benzol-Aether oder Alkohol-Aether in dünnen, biegsamen Nadeln oder compacten Prismen von rhombischem Habitus und dem Schmelzp. 132 bis 133° krystallisirt. Durch Einwirkung von Natriumnitrit und Kochen bildet sich aus diesem triacetylirten Aminchlorhydrat ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Oel, das wohl als das *triacetylirte Isobutylglycerin* aufzufassen ist. Beim Destilliren im Vacuum zerfällt dieses Oel unter Abspaltung von Essigsäure in einen *diacetylirten inneren Aether des Isobutylglycerins*, $(CH_2 OCO CH_3)_2 C\langle \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ O \end{matrix}$, eine dicke, farblose, brennend schmeckende Flüssigkeit, die unter 20 mm Druck bei 174 bis 176° destillirt. Neben der vorstehend beschriebenen Triacetylverbindung bildet sich bei der erwähnten Reaction auch die *Tetraacetylverbindung*, $(CH_2 . OCO CH_3)_3 C NH (CO CH_3)$. Dieselbe kann im Gegensatz zu der Triacetylverbindung aus ihren concentrirten wässerigen Lösungen ausgesalzen werden; sie bildet mit Chlorwasserstoffsäure kein Salz mehr und krystallisirt aus Wasser in derben, breiten, aus Aether in langen, äufserst feinen Nadeln vom Schmelzp. 114 bis 115°. — Das *tertiäre Isobutylglycolamin (Methyl-2-amino-2-propandiol-1.3)*, $(CH_2 OH)_2 C (CH_3) NH_2$, läfst sich durch Zerlegen seines Chlorhydrats mit Bleihydroxyd gewinnen. Die Base ist ein Syrup, der beim Stehen im Vacuum nicht krystallisirt und unter 16,5 mm Druck bei 154° unter starker Zersetzung siedet. Das Destillat erstarrt sofort zu einer krystallinischen Masse, die sich jedoch nicht ganz von ihrem Feuchtigkeitsgehalte befreien läfst, ihre Lösung reagirt stark alkalisch, löst Kupferhydroxyd mit intensiv blauer Farbe und reducirt Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht. Ihr *Oxalat*, $[(CH_2 . OH)_2 C . (CH_3) . NH_2]_2 (COOH)_2$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, flachen, rhombischen, nicht hygroskopischen Nadeln, das *Sulfat*, $[(CH_2 OH)_2 C (CH_3) . NH_2]_2 . H_2 SO_4$, in langen, scharf zugespitzten, sehr hygroskopischen Nadeln, das durch Reduction des Nitroisobutylglycols mit Zinn und Salzsäure gewonnene *Chlorid*, $[(CH_2 OH)_2 C (CH_3) . NH_2] HCl$, scheidet sich aus Alkohol-Aether in langen, gut ausgebildeten, prismatischen, sehr hygroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 91 bis 92° ab. *Se.*

E. Erlenmeyer jun. Ueber eine anscheinend allgemeine Reaction der α-Amidosäuren von der Formel $R . CH (NH_2) . CO_2 H$ [1]).

[1]) Ber. **30**, 2896—2899.

— Verfasser hat in einer früheren Abhandlung[1]) die Bildung des Benzylidenisodiphenyloxäthylamins aus Glycocoll bei Einwirkung von Benzaldehyd erwähnt. Für diese eigenthümliche Reaction nimmt er folgende Reactionsphasen an:

1. $\begin{matrix}CH_2.NH_2\\ \cdot\\ COOH\end{matrix} + C_6H_5.CHO + NaOH = \begin{matrix}CH_2.N:CH.C_6H_5\\ |\\ COONa\end{matrix} + 2H_2O$

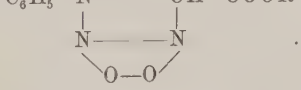
2. $\begin{matrix}CH_2.N:CH.C_6H_5\\ \cdot\\ COONa\end{matrix} = \begin{matrix}CH:N.CH_2.C_6H_5\\ \cdot\\ COONa\end{matrix}$

3. $\begin{matrix}CH:N.CH_2.C_6H_5\\ \cdot\\ COONa\end{matrix} + C_6H_5.CHO = \begin{matrix}CH(OH).C_6H_5\\ |\\ CH:N.CH.C_6H_5\\ \cdot\\ COONa\end{matrix}$

4. $\begin{matrix}CH(OH).C_6H_5\\ |\\ CH:N.CH.C_6H_5\\ \cdot\\ COONa\end{matrix} + C_6H_5.CHO = \begin{matrix}CHO\\ \cdot\\ COONa\end{matrix} + \begin{matrix}CH(OH).C_6H_5\\ \cdot\\ C_6H_5.CH:N.CH.C_6H_5\end{matrix}$

Wenn diese Auffassung richtig ist, so müssen auch andere Amidosäuren, welche die Gruppe $=CH.NH_2$ enthalten, bei Einwirkung von Benzaldehyd dasselbe Endproduct geben. Wie Verfasser bei Asparaginsäure, Leucin und Tyrosin gefunden hat, ist dieses in der That der Fall. Die untersuchten Reactionen unterscheiden sich in Bezug auf Zeitdauer und bezüglich der Ausbeute, aber bei allen entsteht das bei 131° schmelzende Benzylidenisodiphenyloxäthylamin. Die Reste der angewandten Amidosäuren müssen sich gemäfs obiger Gleichung in Form der zugehörigen Ketonsäuren in den alkalischen Laugen vorfinden. Es ist Verfasser noch nicht gelungen, dieselben resp. ihre Condensationsproducte abzuscheiden. *Ht.*

M. Z. Jovitschitsch[2]) beschrieb in einer kurzen Mittheilung den Oximidophenylglycinester und dessen Verhalten gegen salpetrige Säure. Die Verbindung, aus Anilin und Chloroximidoessigsäureester in ätherischer Lösung dargestellt, besitzt die Zusammensetzung $C_6H_5NHC(NOH)COOR$ (Schmelzp. 109°); durch salpetrige Säure wird sie in eine Nitrosoverbindung (Schmelzp. 169°) verwandelt, deren Verhalten folgende Formel wahrscheinlich macht:



[1]) Ber. 30, 1527. — [2]) Daselbst, S. 2426—2431.

Es wäre demnach unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms Ringschlufs eingetreten. Das Product läfst sich durch verdünntes Alkali unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung verseifen, es entsteht die in hellgelben Nädelchen krystallisirende, alkalibeständige Muttersubstanz von der Zusammensetzung $C_7H_7N_3O_2 + H_2O$ (Schmelzp. gegen 206°). *Dd.*

Edmund C. Shorey. Das hauptsächlichste Amid des Zuckerrohres [1]). — Im Jahre 1894 gab W. Maxwell an, dafs im Zuckerrohrsaft Asparagin enthalten sei. Verfasser fand nun, dafs das hauptsächlichste Amid im Zuckerrohr nicht Asparagin, sondern *Glycocoll* ist, das bisher in Pflanzen überhaupt noch nicht angetroffen wurde. Die Isolirung der Aminosäure geschah auf folgende Weise. Der durch Pressen erhaltene Saft wurde mit basisch essigsaurem Blei in kleinem Ueberschufs gefällt, das Filtrat mit einer sauren Lösung von Mercurinitrat versetzt und, wenn es stark sauer war, mit Natronlauge auf schwach saure Reaction gebracht. Der weifse, flockige Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat von Schwefelquecksilber unter wiederholter Neutralisation mit Ammoniak zum dünnen Syrup eingedampft. Die bald ausgeschiedenen Krystalle wurden durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt. Die Krystalle waren monokline vierseitige Tafeln oder Prismen, von glasigem Ansehen, sehr hart; sie knirschten zwischen den Zähnen und schmeckten süfslich. Die Lösung derselben ist optisch unwirksam. Da das Glycocoll die nämliche procentische Zusammensetzung besitzt, wie das mit 1 Mol. Wasser krystallisirte Asparagin, so dienten zur Unterscheidung hauptsächlich die Reactionen beider Verbindungen. Asparagin entwickelt schon mit verdünnter Kalilauge beim Erwärmen Ammoniak und erzeugt Asparaginsäure. Glycocoll wird nur von concentrirter Lauge unter Ammoniakentwickelung zersetzt; in der Lösung finden sich dann Oxalsäure und *Blausäure.* Letztere entsteht auch beim Erwärmen des Glycocolls mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure. Durch Erhitzen mit Benzoësäure im geschlossenen Rohr liefs sich das Amid aus Zuckerrohrsaft in Hippursäure überführen. Das Glycocoll ist im Zuckerrohr in jedem Wachsthumsstadium enthalten; junge Schöfslinge enthalten mehr davon, als reifes Rohr. In der Mutterlauge des Glycocolls finden sich noch kleine Mengen anderer schwer krystallisirender Stickstoffverbindungen; jedoch ist das Glycocoll das hauptsächlichste Amid des Zuckerrohres. Letzteres enthält

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 881—889.

übrigens höchstens 0,08 Proc. und wahrscheinlich oft weniger als 0,02 Proc. „Amidstickstoff“. Die Auffindung des Glycocolls im Zuckerrohr und die Thatsache, dafs es mit Asparagin verwechselt worden war, legen die Möglichkeit nahe, dafs Amidoessigsäure auch in anderen Gramineen vorkommen könne, wodurch das Vorhandensein der Hippursäure im Harn der Herbivoren eine Erklärung fände. Das Ammoniak, welches sich beim Kochen von Zuckerrohrsaft entwickelt, kann nicht, wie man bisher glaubte, von Asparagin kommen, sondern nur von Eiweifsstoffen. Glycocoll wird unter diesen Umständen nicht zersetzt; es geht in die Abfallmelasse, wo sich reichliche Mengen davon finden. Ein Hindernifs für die Krystallisation des Zuckers bildet es nicht; dieses ist aber auch nicht in Gummiarten zu suchen, sondern nach des Verfassers Ansicht in einem gelatinbildenden Proteïd. *O. H.*

Ellen P. Cook. Ueber die optische Drehrichtung der Asparaginsäure in wässerigen Lösungen [1]). — Die Untersuchungen des Verfassers über die optische Drehung der Asparaginsäure in wässeriger Lösung ergeben folgende Resultate: Bei 20° wurde in Uebereinstimmung mit Marshall $[\alpha]_D = +4{,}67$ bis 5,32° gefunden. Die Rechtsdrehung nimmt mit steigender Temperatur immer mehr ab. Bei 75° ist Inactivität der Lösung eingetreten. Sodann folgt wachsende Linksdrehung. Bei der Temperatur 20° zeigt eine 4 proc. Lösung von Asparaginsäure, mit 1 bis 13 Mol. Salzsäure oder Schwefelsäure auf 1 Mol. Asparaginsäure angesäuert, starke Rechtsdrehung. $[\alpha]_D^{20} = +25$ bis 34°. Eine 2,5 proc. Lösung, mit 2 bis 3 Mol. Ammoniak oder Natriumhydrat auf 1 Mol. Asparaginsäure, giebt $[\alpha]_D^{20} = -9{,}1$ bis 10,4°. *v. Lb.*

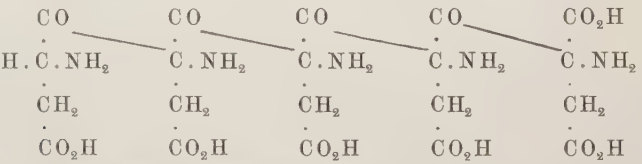
Hugo Schiff. Ueber Polyaspartsäuren [2]). — Durch längeres Erhitzen von salzsaurem Asparagin im Kohlensäurestrom hat Schaal [3]) zwei Verbindungen erhalten, die nach folgenden Gleichungen gebildet werden:

$$4\,C_4H_7NO_4 = C_{16}H_{14}N_4O_9 + 7\,H_2O$$
$$8\,C_4H_7NO_4 = C_{32}H_{26}N_8O_{17} + 15\,H_2O.$$

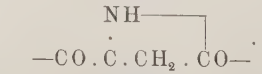
Ueber die Constitution dieser Verbindungen war nichts bekannt. Verfasser hat das Problem zu lösen versucht. Die Verbindungen werden am leichtesten erhalten durch Erhitzen trockener Asparaginsäure auf 190 bis 200°. Die Ausbeute beträgt 75 Proc. Beim Auskochen mit Wasser bleibt das Octoanhydrid zurück, während das Tetraanhydrid sich aus der Lösung als feines Pulver

[1]) Ber. **30**, 294—297; identisch mit Chem. Centr. **68**, II, 894. — [2]) Ber. **30**, 2449—2459. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **157**, 26; JB. f. 1871, S. 738.

abscheidet. Aufserdem wurden aus der eingeengten Lösung zwei neue Verbindungen, *Tetraspartsäure*, $C_{16}H_{22}N_4O_{13}$, und *Octaspartsäure*, $C_{32}H_{42}N_8O_{25}$, erhalten. Die Anhydride bezeichnet Verfasser als *Tetraspartid* und *Octaspartid*. Ueber deren Zusammensetzung und Eigenschaften konnte er die Angaben von Schaal vollkommen bestätigen. Die Aspartide verbinden sich nicht mit Säuren, lösen sich aber sehr leicht in Alkalien. Die Lösungen enthalten die Salze der genannten Polyaspartsäuren. Das Octaspartid giebt ein *Octokaliumsalz*, $C_{32}H_{34}K_8N_8O_{25} + aq$, sowie ein entsprechendes Ammonium- und Kupfersalz. Mit Ammoniak und Silbernitrat entsteht aber ein *Tetrasilbersalz*, $C_{32}H_{30}Ag_4N_8O_{21}$. Mit Phenylhydrazin und Anilin vereinigt sich Octaspartid additionell. Das Tetraspartid verbraucht in gelinder Wärme zur Lösung und Neutralisation 3 Mol. Kalihydrat, das vierte Molekül wird erst beim Kochen aufgenommen. Das *Kupfersalz* entspricht der Formel $C_{16}H_{18}Cu_2N_4O_{13}$. Verfasser bespricht dann die Constitution dieser Verbindungen und kommt nach ausführlicher Ueberlegung zu folgender Formel für die Octaspartsäure:



Durch ein ähnliches Zusammentreten von 8 Mol. Asparagin entstände Octaspartsäure. In den Polyaspartiden nimmt Verfasser eine Anhydridbildung zwischen Amidogruppe und Carboxylgruppe desselben Säurerestes an in der Art der Lactambildung. Sie enthielten also die an einander verketteten Gruppen



Die von Grimaux[1]) beim Schmelzen von Octaspartid mit Harnstoff erhaltene colloidale Verbindung war eine Octaspartsäure, welche zwei Aspartureïdgruppen enthält. Verfasser weist schliefslich auf die Möglichkeit hin, dafs diese Polyaspartsäuren eine wichtige Rolle bei den physiologisch-chemischen Processen in Pflanzenkörpern spielen. *Ht.*

R. Stoermer u. W. Pogge[2]) berichteten *über disubstituirte Amidoacetone*[3]). *Dipropylamidoaceton*, $(n\text{-}C_3H_7)_2\text{-}N\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$,

[1]) JB. f. 1882, S. 1131. — [2]) Ber. **29**, 866. — [3]) Vgl. R. Stoermer und O. Dzimski, Ber. **28**, 2220.

entsteht durch langsames Hinzufügen von 1 Mol. Chloraceton zu einer Lösung von 2 Mol. Dipropylamin im gleichen Volumen Aether. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade saugt man den dicken Brei des salzsauren secundären Amins ab, wäscht mit Aether und destillirt das gesammte Filtrat mit Wasserdampf. Das Uebergegangene macht man stark alkalisch, hebt die ätherische Schicht ab und trocknet mit Kaliumcarbonat. Beim Fractioniren geht die neue Base bei 188° über; frisch destillirt, ist sie gelblich, nach einiger Zeit wird sie braun. Ihr Geruch ist stark kratzend und basisch; sie löst sich in jedem Verhältnifs in Alkohol und Aether, relativ schwer in Wasser, reducirt Fehling'sche Lösung, sowie Silberlösung schon in der Kälte; Ausbeute 88 Proc. der Theorie. Das *Chlorhydrat*, $C_9H_{20}NOCl$, durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base dargestellt, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weifse, glänzende, etwas hygroskopische Blättchen. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt aus Alkohol in Form breiter rothbrauner Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol lösen und zwischen 175 bis 176° schmelzen. Das *Chloraurat*, $C_9H_{19}NO.HCl.AuCl_3$, fällt als bald zu kleinen, goldgelben Blättchen erstarrendes Oel; löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, etwas in Aether, schmilzt es zwischen 95 bis 96°. Das *Jodmethylat*, $C_{10}H_{22}NO.J$, krystallisirt aus Alkohol in schönen weifsen Nadeln vom Schmelzp. 234°, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das *Oxim*, $(C_3H_7)_2N–CH_2–C(NOH)–CH_3$, ist ein nicht krystallisirendes Oel; ebenso das *Hydrazon*, $C_{15}H_{25}N_3$. Beim Erwärmen der Base mit einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid, versetzt mit essigsaurem Natrium, erhält man das *Semicarbazon*, $(C_3H_7)_2N–CH_2–C(N–NH–CO–NH_2)–CH_3$, welches auf Zusatz von Natronlauge zum Reactionsgemisch in weifsen Flocken ausfällt. Es löst sich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Wasser, aus welchem es als ein mikrokrystallines Pulver vom Schmelzp. 110° hinterbleibt. — *Methylpropylamidoaceton*, $(CH_3)N(C_3H_7)–CH_2–CO–CH_3$, bildet sich durch Verdrängung einer Propylgruppe des Dipropylamidoacetons durch Methyl nach der Methode von A. W. v. Hofmann[1]). Zweckmäfsig wird das Jodmethylat in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd behandelt und die entstandene Lösung des Ammoniumhydroxydes destillirt. Das basische Destillat neutralisirt man mit Salzsäure, verdunstet den Alkohol, und entzieht die mit Natronlauge frei gemachte Base der Flüssigkeit vermittelst Aether. Nach dem Uebertreiben

[1]) Ber. **14**, 494.

des letzteren siedet die Base glatt bei 129°. Ihr Geruch ist stark basisch und erinnert an Pfefferminz; sie mischt sich mit Alkohol und Aether und löst sich merklich in Wasser. Das *Chloroplatinat*, $(C_7H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt in schönen rothbraunen Nadeln, die in Alkohol leicht, in Wasser schwer, in Aether nicht löslich sind; Schmelzp. 169 bis 170°. — Bei der Darstellung des *Diisobutylamidoacetons*, $(C_4H_9)_2N-CH_2-CO-CH_3$, verwendet man nur die Hälfte Aether vom Volumen dieses Amins; es siedet zwischen 206 bis 207°. Frisch destillirt, ist es fast farblos; nach einiger Zeit wird es gelb, aber lange nicht in dem Mafse, wie die niederen Homologen. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, riecht höchst unangenehm und besitzt stark reducirende Eigenschaften; Ausbeute von 90 Proc. der berechneten; spec. Gew. 0,8735 (17°). Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{23}NO.HCl)_2.PtCl_4$, bildet (aus Alkohol) ein feines, gelbbraunes Krystallmehl, löslich in Wasser, weniger in Alkohol; Schmelzp. 176 bis 177°. Das *Chloraurat*, $C_{11}H_{23}NO.HCl.AuCl_3$, ein bald erstarrendes Oel, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in breiten, gelben Nadeln vom Schmelzp. 145°; es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Das *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{23}NO.HCl$, fällt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zur Base als dicker Krystallbrei. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Salzsäure, schmilzt es bei 276°[1]). Das *Bromhydrat*, $C_{11}H_{23}NO.HBr$, entsteht ebenfalls beim Versetzen der Base mit concentrirter Bromwasserstoffsäure als Krystallbrei; aus verdünntem Alkohol erhält man es als weifse, glänzende, in Wasser leicht lösliche Blätter vom Schmelzp. 279°. Das *Jodhydrat*, $C_{11}H_{23}NO.HJ$, auf gleiche Weise dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form weifser, glänzender Schuppen vom Schmelzp. 281°; es löst sich leicht in Wasser. Das *Jodmethylat*, $C_{12}H_{26}NOJ$, bildet sich mit grofser Energie beim Zusammenbringen der Componenten; nach wenigen Augenblicken schiefst es in kleinen, glänzenden Krystallen an; leicht löslich in Wasser und Alkohol; Schmelzp. 288°. Oxim und Phenylhydrazon lassen sich in festem Zustande nicht erhalten. Das *Semicarbazon*, $C_{12}H_{26}N_4O$, analog dem oben beschriebenen gewonnen, ist ein mehr oder weniger mikrokrystallines Pulver. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, etwas in Benzol, Petroläther, sowie Aceton, schwer in Wasser; Schmelzp. 132°. — *Methyl-*

[1]) Die *Halogenbestimmung* dieser Salze läfst sich, sofern die Salze nicht hygroskopisch sind, durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator ausführen.

butylamidoaceton, $(CH_3)N(C_4H_9)-CH_2-CO-CH_3$, durch Spaltung des entsprechenden Ammoniumhydroxydes (siehe oben) dargestellt, siedet zwischen 154 und 155°, mischt sich mit Alkohol, Aether und ist schwer löslich in Wasser. Es riecht weniger unangenehm, wie die Dibutylverbindung. Das *Chloroplatinat*, $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt in feinen rothbraunen Nadeln vom Schmelzp. 149 bis 150°, etwas löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — *Diisoamylamidoaceton*, $(C_5H_{11})_2N-CH_2-CO-CH_3$, wie die übrigen Homologen erhalten, siedet zwischen 219 bis 220°. Frisch destillirt, ist es farblos; es färbt sich allmählich jedoch gelb bis braun. Die Löslichkeitsverhältnisse sind den übrigen Verbindungen analog; nur in Wasser ist es schwer löslich. Das specifische Gewicht ist 0,8911 (17°); Ausbeute 85 Proc. der Theorie. Fehling'sche Lösung, Silber-, Gold- und Platinlösung werden reducirt; ein Chloroplatinat und Chloraurat ist deshalb nicht herstellbar. Das *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{27}NO.HCl$, bildet sich schon mit verdünnter Salzsäure als dicker Krystallbrei. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt es in Form weifser, glänzender Blättchen, die in Wasser verhältnifsmäfsig schwer, in Alkohol leichter löslich sind; ihr Schmelzpunkt liegt über 290°. *Bromhydrat*, $C_{13}H_{27}NO.HBr$ und *Jodhydrat*, $C_{13}H_{27}NO.HJ$, glänzende, weifse, in Wasser, leichter in Alkohol lösliche Schuppen, schmelzen ebenfalls oberhalb 290°. Das *Jodmethylat*, $C_{14}H_{30}NOJ$, kleine, weifse, glänzende Schuppen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol; Schmelzpunkt über 290°. Das *Oxim*, $C_{13}H_{28}N_2O$, krystallisirt aus Alkohol als kleine, weifse, glänzende Blättchen, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, schwer löslich in Aceton, Benzol und Ligroin; das Phenylhydrazon ist ein Oel. Das *Semicarbazon*, $C_{14}H_{30}N_4O$, konnte nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden; aus allen Lösungsmitteln resultirt ein mikrokrystallines Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, schwer in Wasser, wenig in Ligroin; es wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt; Schmelzp. 166°. — *Methyl-i-amylamidoaceton*, $(CH_3)N(C_5H_{11})-CH_2-CO-CH_3$, entsteht in derselben Weise, wie die respectiven Propyl- und Butylverbindungen [1]). Es siedet zwischen 175 bis 176° und löst sich schwer in Wasser. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$, kleine, feine, in Wasser und Alkohol etwas lösliche Nadeln, zeigt den Schmelzp. 139 bis 140°. Bei dieser Base gelang es, auch den zweiten Amylrest durch „Methyl" zu verdrängen; das

[1]) Das abgespaltene, ölige Alkylen wurde hier besonders nachgewiesen; als ungesättigter Kohlenwasserstoff addirt es Brom.

gebildete *Dimethylamidoaceton* besafs den Siedep. 123°, dessen *Chlorplatinat* schmolz bei sehr langsamem Erhitzen bei 176°. — Die Gesetzmäfsigkeiten der physikalischen Constanten obiger Körper und ihrer niedrigen Homologen ergeben sich aus folgender Tabelle:

-Amidoaceton	Siede-punkt	Spec. Gew.	Schmelz-punkt des Pt-Salzes	Schmelz-punkt des Au-Salzes	Schmelzp. des Jod-methylats	Schmelz-punkt des HCl-Salzes	Schmelz-punkt des Oxims	Schmelzp. des Semi-carbazons	Löslichkeit in Wasser
Dimethyl-	123°	—	176°	145—146°	168°	zerfliefsl.	99°	—	mischbar
Diäthyl-	155—156°	—	176°	Oel	hygrosk.	„	49°	—	„
Dipropyl-	188°	0,8337 (14°)	175—176°	95—96°	234°	„	Oel	110°	zieml. schwer
Diisobutyl-	206—207°	0,8735 (17°)	176—177°	145°	288°	276°	Oel	132°	schwer
Diisoamyl-	219—220°	0,8911 (17°)	—	—	über 290°	über 290°	über 290°	166°	„
Methylpropyl-	129°	—	169—170°	—	—	—	—	—	zieml. löslich
Methylbutyl-	154—155°	—	149—150°	—	—	—	—	—	schwer
Methylamyl-	175—176°	—	139—140°	—	—	—	—	—	„
Piperidoaceton	195—197°	0,9512 (14°)	192—193°	107—108°	126°	zerfliefsl.	104—105°	—	mischbar

Sm.

R. Stoermer und Fr. Prall. Ueber disubstituirte Amidoacetale und die Darstellung einiger homologer Betaïne und Choline [1]). — Beim Erhitzen von 1 Mol. Chloracetal mit 2 Mol. Diäthylamin auf 130° im geschlossenen Gefäfs entsteht chlorwasserstoffsaures Diäthylamin und *Diäthylamidoacetal* $(C_2H_5)_2N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. Diese Base ist eine leicht bewegliche, wasserhelle, etwas fischig riechende Flüssigkeit, die bei 194 bis 195° siedet, sich leicht in Wasser löst und sich mit organischen Lösungsmitteln mischt. Spec. Gew. 0,863 bei 16°. Ammoniakalische Silberlösung wird bald in der Kälte reducirt, Fehling'sche Lösung kaum in der Wärme. Das *Hydrochlorid* ist sehr zerfliefslich. Das *Pikrat* $C_{10}H_{23}NO_2.C_6H_3N_3O_7$ bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 97°, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin. Das *Jodmethylat* $(C_2H_5)_2(CH_3)NJ.C_2H_3(OC_2H_5)_2$ krystallisirt in sehr hygroskopischen, bei 62° schmelzenden, weifsen Nadeln; das *Jodäthylat* $(C_2H_5)_3NJ.C_2H_3(OC_2H_5)_2$ ist weniger hygroskopisch und schmilzt bei 78°. *Chlorwasserstoffsaurer Diäthylamidoacetaldehyd* $(C_2H_5)_2N.C_2H_3O.HCl$, nach E. Fischer's [2]) Angaben dargestellt, bildet zerfliefsliche, bei 111 bis 112° schmelzende Blättchen. Das *Golddoppelsalz* desselben $C_6H_{14}ONCl.AuCl_3$ krystallisirt in gelben Blättchen, schmilzt bei 96°, löst sich schwer in Wasser, kaum in Alkohol. Das *Platindoppelsalz* $2(C_6H_{14}ONCl).PtCl_4$ bildet gelbbraune, nadel- oder

[1]) Ber. **30**, 1504—1514. — [2]) Ber. **26**, 92.

schuppenförmige Krystalle, schmilzt bei 156°, löst sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol. Das *Pikrat* $C_6H_{13}ON.C_6H_3N_3O_7$ besteht aus gelbgrünen, bei 104° schmelzenden Schuppen. — Durch Behandlung des oben erwähnten Jodmethylats mit Silberoxyd und Destillation des entstandenen Ammoniumhydroxydes wurde *Methyläthylamidoacetal* $(CH_3)(C_2H_5):N.C_2H_3(OC_2H_5)_2$ erhalten. Die Base ist eine wasserhelle, unangenehm riechende, bei 179 bis 180° siedende Flüssigkeit, welche sich gegen Lösungsmittel und Reagentien wie das Diäthylamidoacetal verhält. Das *Goldsalz* $C_9H_{22}O_2NCl.AuCl_3$ bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 61°, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das *Pikrat* $C_9H_{21}O_2N.C_6H_3N_3O_7$ besteht aus gelben Blättchen, welche bei 89° schmelzen, sich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, dagegen nicht in Petroläther lösen. — *Triäthyl-acetaldehyd-ammoniumchlorid* $(C_2H_5)_3NCl.CH_2.CHO$ ist krystallinisch, in Wasser und Alkohol sehr löslich und schmilzt bei 87 bis 88°. Das *Golddoppelsalz* $C_8H_{18}ONCl.AuCl_3$ bildet schwer lösliche, flockige, hellgelbe, bei 140° schmelzende Krystalle, das *Platindoppelsalz* $2C_8H_{18}ONCl,PtCl_4+2H_2O$ grofse, orangerothe Rhomboëder, welche sich zwischen 190 und 195° zersetzen und bei 198° zerfliefsen. Das *Pikrat* $C_8H_{18}ON.O.C_6H_2(NO_2)_3$ ist flockig, krystallinisch und schmilzt bei 204°. Durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser geht das Triäthylacetaldehydammoniumchlorid in *Aethylbetaïn* oder *Triäthylglycocoll* $(C_2H_5)_3N.CH_2.COO$ über. Dieses besteht aus kleinen, weifsen, nur im Exsiccator haltbaren, an der Luft äufserst zerfliefslichen Krystallnadeln. Das *Golddoppelsalz* $(C_2H_5)_3NCl.CH_2.CO_2H,AuCl_3$ krystallisirt aus Wasser in goldgelben Nadeln, schmilzt bei 211 bis 212°, löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, kaum in Aether. Das *Platindoppelsalz* $[(C_2H_5)_3NCl.CH_2.CO_2H]_2PtCl_4+4H_2O$ schmilzt zwischen 110 und 112° in seinem Krystallwasser, wird dann wieder fest und schmilzt nun bei 205 bis 206° unter Zersetzung. Bei der Reduction des Triäthyl-acetaldehydammoniumchlorids in schwach schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam entsteht neben Alkohol und Triäthylamin schwer zu isolirendes *Aethylcholin*, welches mit Platinchlorid ein in orangerothen Täfelchen krystallisirendes *Platindoppelsalz* $[(C_2H_5)_3NCl.CH_2.CH_2OH]_2PtCl_4$ bildet, das zwischen 212 und 216° unter Zersetzung schmilzt. — *Dipropylamidoacetal* $(C_3H_7)_2N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, aus Chloracetal und Dipropylamin dargestellt, ist eine wasserhelle, bei 223° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,857 bei 15°. Mit organischen Lösungsmitteln ist es mischbar, in Wasser schwer

löslich; die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen. Ammoniakalische Silberlösung wird erst beim Erwärmen leicht reducirt, Fehling'sche Lösung auch nicht bei längerem Kochen. Das *Pikrat* $C_{12}H_{27}O_2N.C_6H_3N_3O_7$ bildet hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 47°. Das *Jodmethylat* $(C_3H_7)_2(CH_3)NJ.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ besteht aus gelblich weifsen Krystallen und schmilzt bei 79 bis 80°. Das *Jodpropylat* wurde nur als Syrup erhalten und zur Darstellung von *chlorwasserstoffsaurem Dipropylamidoacetaldehyd* $(C_3H_7)_2N.CH_2.CHO.HCl$ verwendet. Dieser krystallisirt nach einigen Tagen und schmilzt bei 111 bis 112°. Das *Golddoppelsalz* $C_8H_{18}ONCl, AuCl_3$ schmilzt bei 73 bis 74°. Das *Pikrat* $C_8H_{17}ON.C_6H_3N_3O_7$ ist ein hellgelbes Krystallpulver und schmilzt bei 86°. Das *Semicarbazon* $(C_3H_7)_2N.CH_2.CH:N.NH.CO.NH_2$ ist eine starke Base, schmilzt bei 147°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroin. *Tripropyl-acetaldehydammoniumchlorid* $(C_3H_7)_3NCl.CH_2.CHO$, aus dem Jodpropylat dargestellt, bildet dicke, weifse Blättchen, die bei 95 bis 96° schmelzen, sich leicht in Wasser und schwerer in Alkohol lösen. Das *Golddoppelsalz* $C_{11}H_{24}ONCl, AuCl_3$ schmilzt bei 135°; das *Platindoppelsalz* $2C_{11}H_{24}ONCl, PtCl_4 + 4H_2O$ bildet braunrothe Nadeln, welche bei 110° in ihrem Krystallwasser erweichen und unter Zersetzung bei 180 bis 183° schmelzen. *Propylbetaïn* oder *Tripropylglycocoll* $(C_3H_7)_3\overset{|}{\underset{|}{N}}.CH_2.\overset{|}{\underset{|}{COO}}$ ist aufserordentlich hygroskopisch. Sein *Hydrochlorid* $(C_3H_7)_3NCl.CH_2.CO_2H$ bildet feine, weifse, bei 184° schmelzende Nadeln, welche sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Aether lösen. Das *Golddoppelsalz* $C_{11}H_{24}O_2NCl, AuCl_3$ schmilzt bei 116°; das *Platinsalz* $(C_{11}H_{24}O_2NCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ bildet orangerothe hexagonale Krystalle, welche bei 90 bis 95° im Krystallwasser schmelzen, dann wieder fest werden und sich oberhalb 150° zersetzen. *Methylpropylamidoacetal* $(CH_3)(C_3H_7)N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ ist eine leicht bewegliche, bei 193 bis 195° siedende Flüssigkeit, in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Das *Golddoppelsalz* $C_{10}H_{24}O_2NCl.AuCl_3$ erstarrt nach längerer Zeit zu feinen, hellgelben Nadeln, die bei 38 bis 39° schmelzen. Das *Pikrat* $C_{10}H_{23}O_2N.C_6H_3N_3O_7$ bildet hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 93°. *Methylpropylamidoacetaljodmethylat* $(CH_3)_2(C_3H_7)NJ.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ bildet derbe, rechteckige, an der Luft zerfliefsliche Krystalle. Durch Behandlung mit Silberoxyd und Destillation wird daraus *Dimethylamidoacetal* $(CH_3)_2N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ erhalten, das auch aus Chloracetal und Dimethylamin bereitet werden kann.

Es ist eine leicht bewegliche, wasserhelle, intensiv nach Fischen riechende Flüssigkeit, die bei 170 bis 171° siedet und bei 7° das spec. Gew. 0,885 hat. In Wasser und organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Silberlösung wird in der Kälte sofort reducirt, Fehling'sche Lösung erst beim Kochen. Das *Golddoppelsalz* $C_5H_{20}O_2NCl.AuCl_3$ bildet hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 78 bis 79°, das *Platindoppelsalz* $(C_5H_{20}O_2NCl)_2PtCl_4$ orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 92°. Das *Pikrat* $C_5H_{13}O_2N$, $C_6H_3N_3O_7$ fällt in feinen, gelben Nadeln aus und schmilzt bei 80°. Das *chlorwasserstoffsaure Salz* des *Dimethylamidoacetaldehyds* $(CH_3)_2N.CH_2.CHO$ konnte nur als bräunliche, zähe Masse erhalten werden. Das *Platindoppelsalz* $(C_4H_{10}ONCl)_2PtCl_4$ bildet Krystallnadeln vom Schmelzp. 121 bis 122°, das *Pikrat* C_4H_9ON, $C_6H_3N_3O_7$ grünlichgelbe, bei 96° schmelzende Kryställchen. *O. H.*

Ernst Strafsmann. Ueber die Einwirkung von Cyanessigsäure auf Isovaler- und Propionaldehyd[1]). — Nach den Arbeiten von Fiquet und Bechert[2]), Bechert[3]) und Braun[4]) waren bei der Condensation von Cyanessigsäure mit Aldehyden nicht Oxynitrilsäuren, sondern ungesättigte Nitrilsäuren zu erwarten. I. *Cyanessigsäure und Isovaleraldehyd.* Gleichmolekulare Mengen von Cyanessigsäure und Isovaleraldehyd wurden im geschlossenen Rohr fünf bis sechs Stunden im Wasserbade oder mit noch besserem Erfolg im Salzwasserbade am Kühler ein bis zwei Stunden erhitzt. Aus dem mit Wasser aufgenommenen Reactionsgemisch wurde nach Entfernung öliger Nebenproducte und nach dem Ansäuern mittelst Aether ein Oel extrahirt, das im Exsiccator zu Krystallen erstarrte, die nach dem Umkrystallisiren aus Aetherligroin sich als die *ungesättigte Säure* $C_5H_{11}NO_2$ erwiesen, weifse Nadeln, Schmelzp. 53°. Das *Silbersalz* ist unbeständig, das Calciumsalz in der Kälte beständig. Brom wird nicht addirt. Die Säure kann aus der eventuell als Zwischenproduct auftretenden Oxysäure durch Wasserverlust entstanden sein.

$$C_3H_7.CH_2.CHO + CH_2{<}\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix} = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH.(OH).CH.CN.COOH = C_6H_{11}NO_2 + H_2O.$$

Durch die Verseifung mit 4 Mol. 10proc. Kalilauge erhält man statt der zugehörigen zweibasischen Säure deren Zersetzungsproducte, Isovaleraldehyd und Malonsäure, neben Ammoniak. Die Nitrilsäure spaltet analog der Cyanessigsäure beim Erhitzen wenig über 100°

[1]) Monatsh. Chem. **18**, 722. — [2]) JB. f. 1892, S. 1686. — [3]) J. pr. Chem. **50**, 1—28. — [4]) JB. f. 1896, S. 740.

CO_2 ab und giebt bei der Destillation im Vacuum eine wasserhelle Flüssigkeit, das *Isoheptennitril*, $C_7H_{11}N$, Siedep. 175°. Das Nitril addirt in Schwefelkohlenstofflösung Brom unter Bildung eines Dibromids, $C_7H_{11}N.Br_2$, perlmutterglänzende, weifse Blättchen, Schmelzp. 67°. Durch zwölfstündiges Kochen mit 3 Mol. 10 proc. Kalilauge wird das Nitril verseift. Die angesäuerte Lösung wird hierauf mit Aether ausgeschüttelt und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand mit Wasserdampf destillirt. A. Der ätherische Auszug des Destillates ergab als Rückstand ein brenzlich riechendes, saures Oel, eine *Isoheptensäure*, $C_7H_{12}O_2$, Siedep. 216 bis 217°. Die Identität mit der von Zanner[1]) erhaltenen β-γ-Isoheptensäure, $(CH_3)_2.CH.CH{=}CH.CH_2.COOH$, wurde aufser durch den Siedepunkt noch durch Ueberführung in *Isoheptolacton*

$$(CH_3)_2CH.CH.CH_2CH_2$$
$$\qquad\qquad\quad |\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad O\text{———}CO\,,$$

nachgewiesen. B. Der bei der Behandlung mit Wasserdampf bleibende Rückstand wurde nach Entfernung von Spuren von Schwefelsäure durch wenig Barytwasser eingedampft und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliefs nach dem Verdunsten des Aethers eine gelblichweifse, harte Krystallmasse, die aus Aether-Ligroin in weifsen Blättchen krystallisirte, Schmelzp. 63 bis 64°. Die Verbindung war identisch mit der von Fittig und Feurer[2]) beim Kochen der β-γ-Isoheptensäure mit Kali erhaltenen *β-Oxyisoheptylsäure*, $C_7H_{14}O_3$. Bei der Verseifung des Nitrils mit dem vierfachen Volumen rauchender Salzsäure entsteht neben dem Lacton noch die β-γ-Isoheptensäure. Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs das Nitril als *β-γ-Isoheptennitril*, $(CH_3)_2.CH.CH{=}CH.CH_2.CN$, anzusehen ist. Die Constitution der Nitrilsäure, aus der es entstanden ist, kann durch folgende zwei Formeln ausgedrückt werden:

1. $C_3H_7.CH_2.\underset{\beta}{CH}{=}\underset{\alpha}{C}{<}\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix}$

2. $C_3H_7.\underset{\gamma}{CH}.\underset{\beta}{CH}{=}CH.CH{<}\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix}$.

II. *Cyanessigsäure* und *Propionaldehyd*. Gleichmolekulare Mengen von Cyanessigsäure und Propionaldehyd wurden im geschlossenen Rohr vier bis fünf Stunden im Wasserbade erhitzt und das Reactionsgemisch darauf mit Wasser verdünnt und mit Soda

[1]) Ann. Chem. **255**, 86. — [2]) Daselbst **283**, 143.

neutralisirt. Ein mit Aether extrahirtes Oel erwies sich als Methyläthylacroleïn. Aus den wässerigen Antheilen erhält man durch fractionirte Fällung und Extraction mit Aether eine Lösung, die nach dem Verdunsten des Aethers eine gelblichweifse Krystallmasse zurückläfst, die aus Aether-Ligroin in weifsen Blättchen krystallisirt. Diese Nitrilsäure, $C_6H_7NO_2$, schmilzt bei 64 bis 65°, ist sehr hygroskopisch und addirt in Schwefelkohlenstoff kein Brom. Auch hier kann die Constitution durch folgende zwei Formeln ausgedrückt werden:

I. $CH_3 . CH_2 . CH=C<^{CN}_{COOH}$.

II. $CH_3 . CH=CH . CH<^{CN}_{COOH}$.

Beim Verseifen mit Kalilauge entsteht Propionaldehyd, Malonsäure und Ammoniak. Beim Erhitzen wird CO_2 abgespalten unter Bildung von Methylcyanid und Acetonitril neben einer bei 147 bis 150° siedenden, wasserhellen, betäubend riechenden Flüssigkeit, die begierig Brom addirt und sich als *Pentennitril*, C_5H_7N, erwies. Die Verseifung desselben konnte in Folge der geringen Ausbeute nicht durchgeführt werden. *Kb.*

L. Barthe. Nouvelles synthèses à l'aide de l'éther cyanosuccinique [1]). — Es wurde die Einwirkung von Trimethylenbromid und Bromisobuttersäureester auf Cyanbernsteinsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat untersucht. Die Reaction findet im ersten Falle nach folgender Gleichung statt:

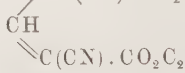
$$\begin{matrix} 2\,CNa(CN) . CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2 . CO_2C_2H_5 \end{matrix} + CH_2Br . CH_2 . CH_2Br = 2\,NaBr + \begin{matrix} CH_2 . CO_2C_2H_5 \\ . \\ CO_2C_2H_5 . C(CN) . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C(CN) . CO_2C_2H_5 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \\ CH_2 . CO_2C_2H_5 \\ . \end{matrix}$$

Der entstandene *Methylnitril-3-7-dimethylsäureäthylester-3-7-nonandisäureäthylester* schmilzt bei 69°, und siedet unter 75 mm Druck bei 215°. Aus Bromisobuttersäureester und Cyanbernsteinsäureester wurde der *Dimethylcyantricarballylsäureester*, $CO_2C_2H_5 . C(CH_3)_2 . C(CN)(CO_2C_2H_5) . CH_2 . CO_2C_2H_5$, eine ölige, unter 25 mm Druck bei 233 bis 235° siedende Flüssigkeit, erhalten. Die isomere symmetrische Verbindung ist vom Verfasser früher dargestellt worden. *Ht.*

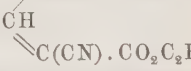
G. Errera. Derivate der Glutaconsäure [2]). — Wie Natriummalonsäureester sich mit Chloroform zu Dicarboxylglutaconsäureester umsetzt, so bildet sich in ganz analoger Weise aus Cyan-

[1]) Compt. rend. **125**, 182—183. — [2]) Gazz. chim. ital. **27**, II, 393—412.

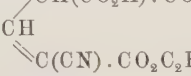
essigester, Chloroform und Natriumäthylat *α-γ-Dicyanglutaconsäureester*,



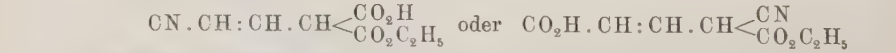
welcher in goldgelben Blättchen vom Schmelzp. 178 bis 179° krystallisirt. Zuerst resultirte die Natriumverbindung, aus der mit Salzsäure der Ester freigemacht wurde. Wird dieser mit Weingeist gekocht, so entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{16}N_2O_6$, die ein Monoamid darstellt, wahrscheinlich folgender Constitution:



Löst man die Verbindung in concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich *α-γ-Cyancarboxylglutaconsäureester*,



Die Säure kann mit Wasser aus der Lösung gefällt werden und krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in Lamellen vom Schmelzp. 191°. Wird das Amid mit 1 Mol. Natriumhydrat gekocht, so bildet sich das Natriumsalz der genannten Säure, während bei Anwendung zweier Moleküle ein Dinatriumsalz entsteht, aus welchem Essigsäure und Salzsäure nur ein Natriumatom herausnimmt. Aus dem so resultirenden Mononatriumsalze wird durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Zusatz von Wasser die zugehörige freie zweibasische Estersäure erhalten, die aber sehr leicht Kohlendioxyd verliert und in *α-γ-Cyancarboxylvinylessigsäuremonoester*



übergeht. Dieser schmilzt bei 179° und wird von Brom nicht in ein Additions-, sondern ein Substitutionsproduct, *α-Brom-α-γ-cyancarboxylvinylessigsäuremonoester*, verwandelt. Mit Kaliumhydrat gekocht, liefert der unsubstituirte Ester ein *Dikaliumsalz*, $CN.CH:CH.CH(CO_2K)_2$. Die entsprechende durch Salzsäure frei gemachte Säure ist unbeständig und wird schon durch kochendes Wasser unter Kohlendioxydabspaltung zersetzt: $CN.CH:CH.CH(CO_2H)_2 = CN.CH:CH.CH_2.CO_2H + CO_2$. Die hierbei gebildete *γ-Cyanvinylessigsäure* (Schmelzp. 185 bis 186°) wurde nur in kleinen Mengen erhalten und konnte deswegen nicht genauer untersucht werden.

Ht.

Säureamide.

Wilhelm Eschweiler. Ueber die Constitution der Säureamide[1]). — Für die Säureamide kommen bekanntlich zwei Formeln in Betracht:

Die beiden Formen werden gewöhnlich als desmotrop betrachtet. Verfassers Versuche beziehen sich auf die Existenz zweier verschiedener, den obigen Formeln entsprechender Glycolsäureamide. Durch Erhitzen von Glycolsäurenitril (aus Formaldehyd und Blausäure) in wässeriger Lösung auf 130° erhielt Verfasser eine Verbindung von der Zusammensetzung des Glycolamids, die aber von dem aus Glycolsäureäthylester und Ammoniak dargestellten Amid ganz verschieden ist. Beide entwickeln mit Natronlauge dieselbe Menge Ammoniak und bilden glycolsaures Salz, das aus Glycolsäurenitril erhaltene schmilzt aber bei 160 bis 161°, während das früher bekannte Glycolsäureamid bei 115 bis 120° schmilzt. Das erstgenannte Amid ist schwer löslich, das letztgenannte leicht löslich in Alkohol. Das neue Amid scheidet aus Chlorcalciumlösung schon in der Kälte glycolsauren Kalk aus, während die isomere Verbindung die Lösung nicht verändert. Durch weitere Versuche wurde erwiesen, dafs aus Glycolid und Ammoniak das bei 115 bis 120° schmelzende, aus dem Glycolimidoäthyläther aber das bei 160 bis 161° schmelzende Amid sich gewinnen läfst. *Ht.*

Albert Colson. Amides et fluorures d'acides synthétiques[2]). — Verfasser giebt eine Zusammenstellung seiner früher veröffentlichten Untersuchungen über Acetylmilchsäureacetamid, Diacetyllactamid, die Hydrochloride der Fettsäureamide und über die Synthesen der Säurefluoride. *Ht.*

W. Jatzunsky. Ueber einige Salze des Dimethylacetamids[3]). — Das Dimethylacetamid [dargestellt von Franchimont (JB. f. 1893, S. 636)], dessen Dimethylamidogruppe eine verhältnifsmäfsig starke Alkalinität besitzt, bildet mit Säuren beständige Salze, von denen Franchimont das nicht krystallisirende Nitrat dargestellt hat. Verfasser erhielt das Chlorhydrat beim Durchleiten von Chlorwasserstoffsäure durch die Benzollösung des Amids in Form farbloser, vierseitiger, zerfliefslicher

[1]) Ber. **30**, 998—1003. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 55—60. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 227—230; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 409.

Prismen; das Salz ist in Lösungen beständig; es löst sich leicht in Wasser. Mit Chlorgold und Chlorplatin liefert es die Doppelchloride: $C_2H_3ON(CH_3)_2 . HCl . AuCl_3 . 5H_2O$ — gelb, krystallinisch, bei 64° schmelzend — und $2C_2H_3ON(CH_2)_2 . HCl . HCl_4 + 2H_2O$ — rubinroth, krystallinisch, zerfliefslich, im Exsiccator verwitternd. Anlagerungsproducte mit Jodmethyl konnten nicht erhalten werden. *Br.*

Paul Lemoult. Sur les isocyanurates alcoholiques et la formule de constitution de l'acide cyanurique [1]). — Die molekulare Verbrennungswärme von Isocyanursäuretrimethylester, gewonnen durch Polymerisation von Cyansäuremethylester, wurde in der calorimetrischen Bombe für constantes Volumen zu 704,22 Cal., für constanten Druck zu 703,8 Cal. gefunden, woraus sich die Bildungswärme 172,5 Cal. berechnet. Für Isocyanursäuretriäthylester ergab sich die Verbrennungswärme zu 1167,83 resp. 1168,27 Cal. und die Bildungswärme 197,9 Cal. Aus diesen Zahlen wird der Schlufs gezogen, dafs der Aethylester ein wahres Homologes des Methyläthers sei. Ein Vergleich mit den für Isocyanursäure selbst gefundenen Zahlen ergiebt, dafs der Methylester seinerseits nicht als Homologes der Säure angesehen werden darf. *Tf.*

Léon Bourgeois. Ueber die Ausbeute bei der Umwandlung des kohlensauren Ammons in Harnstoff [2]). — Basaroff hat im Jahre 1868 angegeben [3]), dafs er aus dem kohlensauren Ammonium beim Erhitzen desselben in den zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140° Harnstoff erhalten hat. Verfasser hat bei der Wiederholung dieser Versuche Ausbeute von 2,5 Proc. gefunden. Wenn man Ammoniumsesquicarbonat nimmt und nach sechsstündigem Erhitzen die gebildete Kohlensäure ausläfst, die Röhre zuschmilzt und wieder erwärmt, und diese Operation einige Male wiederholt, so erhält man 3,2 bis 9,5 Proc. Harnstoff. *Wr.*

Carl Goldschmidt. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff [4]). — Durch die Wirkung des Ueberschusses von Formaldehyd auf Harnstoff in der alkalischen Lösung entsteht eine Verbindung, $CO(NHCH_2OH)_2$, die schon an der Luft den Formaldehyd langsam abgiebt. In neutraler Lösung wurde meist ein Gemisch eines in Wasser löslichen und eines unlöslichen Körpers erhalten. Die Resultate der Elementaranalysen, welche zwar nicht sehr genau sind, zeigen jedoch, dafs aus Formaldehyd

---

[1]) Compt. rend. **125**, 869—871. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 474—477. — [3]) Daselbst [2] **10**, 250. — [4]) Chemikerzeit. **21**, 460.

und Harnstoff nicht Methylenharnstoff entsteht, wie Tollens angenommen hat. *Wr.*

Oechsner de Coninck. Ueber einen neuen homologen Harnstoff[1]). — Aus dem Harne eines Alkoholikers hat Coninck einen höheren homologen Harnstoff isolirt. Der Harn wurde eingeengt und mit Alkohol versetzt. Das davon erhaltene angesäuerte Filtrat wurde mit Aether extrahirt, neutralisirt und mit Bleiessig gefällt. Aus dem entbleiten und concentrirten Filtrate wurden weifse Nadeln vom Schmelzp. 270° erhalten. Diese Substanz ist nur in heifsem Wasser löslich, in absolutem Alkohol unlöslich. Die Elementaranalyse ergab folgende Formel: $C_4H_{10}N_2O$. Dieser Harnstoff giebt Verbindungen mit den Säuren und Metalloxyden, namentlich mit HgO. Schon im Jahre 1873 wurde von Baumstarck ein homologer Harnstoff, $C_3H_8N_2O$, erhalten. *Wr.*

G. Ruspaggiari[2]) berichtete über die Darstellung von *Quecksilberharnstoff und von Salzen desselben.* Er fand, dafs alle Quecksilberharnstoffverbindungen das Radical:

$$\left(CO{<}\begin{matrix}NHgH\\NHgH\end{matrix}\right)''$$

enthalten, welches wie ein Atom eines zweiwerthigen Metalles functionirt. Er wies nach, dafs das *Quecksilberharnstoffhydrat*, $CO(NHgHOH)_2$, welches schon von Liebig[3]) durch Behandeln von Quecksilbernitrat mit einer alkalischen Harnstofflösung dargestellt ist, und welchem dieser die Formel $CO(NH_2)_2 . 2HgO$ gegeben hatte, das wirkliche Hydrat des Quecksilberharnstoffs ist. Dasselbe zeigt alkalische Reaction und bildet sich schon beim Behandeln von frisch gefälltem, gelbem Quecksilberoxyd mit einer siedenden, wässerigen Harnstofflösung. Das *Quecksilberharnstoffchlorid*, $CO(NHgHCl)_2$, wurde durch Behandeln von Sublimat mit einer mit Natriumbicarbonat alkalisch gemachten Harnstofflösung in mikroskopischen, in Wasser unlöslichen, an der Luft und am Licht sich nicht verändernden Wärzchen gewonnen. Die *Doppelverbindung von Quecksilberharnstoffchlorid und Harnstoffchlorid*, $CO(NHgHCl)_2 . CO(NH_2HCl)_2$, welche mit der früher von Werther[4]) beschriebenen Verbindung $CO(NH_2)_2 . HgCl_2$ correspondirt, wurde einmal durch Behandeln von Sublimat mit einer concentrirten, Harnstoff im grofsen Ueberschufs enthaltenden Lösung und ferner durch Behandeln von gelbem Quecksilberoxyd mit einer wässerigen, 2 Mol. Harnstoff und 4 Mol. Salzsäure

[1]) Compt. rend. **124**, 200—201. — [2]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 1—13. — [3]) Ann. Chem. **85**, 289. — [4]) J. pr. Chem. **35**, 5.

enthaltenden Lösung erhalten. Die Verbindung hier unterscheidet sich nur von der Werther'schen dadurch, dafs sie durch siedendes Wasser nicht zersetzt wird. Das durch Behandeln einer methylalkoholischen Harnstofflösung mit einer ebenfalls methylalkoholischen, mit Salpetersäure schwach angesäuerten, 2 Mol. Quecksilbernitrit enthaltenden Lösung gewonnene *Quecksilberharnstoffnitrat*, $CO(NHgHNO_3)_2$, bildet eine weifse, gelatinöse, über 200° noch nicht schmelzende, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche, mit Wasser sich zersetzende Masse. Wird dagegen eine wässerige Harnstofflösung mit einer ebenfalls wässerigen, äufserst verdünnten, nur eine Spur freie Salpetersäure enthaltenden Quecksilbernitratlösung behandelt, so fällt *basisches Quecksilberharnstoffnitrat*, $CO(-NHgHOH, -NHgHNO_3).H_2O$, als weifser, flockiger, bei 100° sich zersetzender, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher, sehr schwache alkalische Reaction besitzender Niederschlag aus, welcher nach längerem Stehen sich in kurze hexagonale Prismen umwandelt. *Quecksilberharnstoffsulfat*, $CO(-NHgH-, -NHgH-)SO_4$, entsteht beim Behandeln einer wässerigen Harnstofflösung mit einer ebenfalls wässerigen, eine Spur freier Schwefelsäure enthaltenden Quecksilbersulfatlösung, und bildet weifse, schwere, in Wasser kaum lösliche, in Alkohol, Aether und Benzol unlösliche Wärzchen. Das durch Einwirkung von Quecksilberacetat auf Harnstoff sich bildende *Quecksilberharnstoffacetat*, $CO(NHgHC_2H_3O_2)_2$, krystallisirt in äufserst feinen, mikroskopischen, prismatischen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Nadeln. *Wt.*

A. E. Dixon[1]) berichtete über *halogensubstituirte Säurethiocarbamide und ihre Derivate.* Er fand, dafs das durch 20 Minuten langes Erhitzen von Chloracetylchlorid (9 g) mit Bleithiocyanat (15 g) und Sand (15 g) in Toluollösung gewonnene *Chloracetylthiocarbamid*, $CH_2ClCONCS$, beim Behandeln mit Anilin nach der Gleichung: $CH_2ClCONCS + C_6H_5NH_2 = HSCN + CH_2ClCONHC_6H_5$ *Chloracetanilid* giebt, dagegen beim Behandeln mit o-Toluidin *o-Tolylthiohydantoin*, $C_{10}H_{12}N_2SO$, liefert, welches in langen, weifsen, glänzenden, bei 144 bis 145° (corr.) schmelzenden Prismen krystallisirt und mit dem aus o-Tolylthioharnstoff und Monochloressigäther gewonnenen o-Tolylthiohydantoin völlig identisch gefunden wurde. Hiernach erhält man bei der Einwirkung von gechlortem Säurethiocarbamid auf eine organische Base, ferner

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 617; siehe auch daselbst **61**, 545; **69**, 17, 851, 1593; JB. f. 1892, S. 957.

beim Behandeln von monosubstitutirtem Thioharnstoff mit Chloressigäther und beim Behandeln von Thioharnstoff mit substituirtem Chloracetamid stets nur ein Hydantoin. Bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Chloracetylthiocarbamid wurde *Chloraceto-p-toluidid*, $CH_2ClCONHC_7H_7$, in glänzenden, weifsen, bei 161 bis 162° schmelzenden Prismen gewonnen; die Einwirkung verläuft also hier ebenso wie beim Anilin. Das durch Einwirkung von Chloracetylthiocarbamid auf Methylanilin gewonnene *Methylphenylthiohydantoin*, $C_{10}H_{12}N_2SO$, krystallisirt in schönen, platten, äufserst schwach gelb gefärbten, bei 129 bis 130° (corr.) schmelzenden Nadeln und erwies sich als völlig identisch mit der aus a-a-Methylphenylthioharnstoff und Monochloressigäther dargestellten Verbindung. Das *Phenylbenzylthiohydantoin*, $(\overline{CH_2-S-,CO-N=})CN(C_6H_5)CH_2C_6H_5$, durch Behandeln von Chloracetylthiocarbamid mit Benzylanilin gewonnen, bildet kurze, dicke, farblose, bei 118 bis 119° (corr.) schmelzende Prismen. Bei der Einwirkung von Allylphenylthiocarbamid auf Chloracetamid scheinen sich in der That die beiden erwarteten isomeren *Allylphenylthiohydantoine*, $(\overline{CH_2-S-,CO-NC_6H_5-})C=NC_3H_5$ und $(\overline{CH_2-S-,CO-NC_3H_5-})C=NC_6H_5$, zu bilden, ihre Isolirung gelang aber bis jetzt noch nicht. Im Weiteren wurde die Einwirkung von *α-Brompropionylthiocarbamid*, $CH_3CHBrCONCS$, welches durch 15 Minuten langes Kochen von α-Brompropionylbromid in Toluollösung mit Bleithiocyanat und Sand erhalten wurde, auf Anilin, o-Toluidin, Methylanilin und Benzylanilin untersucht. Das Einwirkungsproduct von Anilin auf α-Brompropionylthiocarbamid konnte nicht isolirt werden. Die Einwirkung von o-Toluidin auf α-Brompropionylthiocarbamid erfolgt nach der Gleichung: $CH_3CHBrCONCS + C_7H_7NH_2 = (CH_3-\overline{CH-S-,CO-NH-})C=NC_7H_7 + HBr$. Die hierbei entstehende Verbindung bildet kurze, weifse, bei 72 bis 73° schmelzende Prismen. Die bei der Einwirkung von Methylanilin auf α-Brompropionylthiocarbamid entstehende Verbindung $(CH_3-\overline{CH-S,CO-N=})C-N(CH_3)C_6H_5$ krystallisirt in glänzenden, farblosen, sechsseitigen, glasartigen, bei 129 bis 130° (corr.) schmelzenden Tafeln. Bei der Einwirkung endlich von Benzylanilin auf α-Brompropionylthiocarbamid erhält man die Verbindung $(CH_3-\overline{CH-S-,CO-N=})C-N(C_6H_5)CH_2C_6H_5$, als klares, gelbes, sehr zähes Oel. Das analog dem α-Brompropionylthiocarbamid aus dem α-Brombutyrylbromid gewonnene *α-Brombutyrylthiocarb-*

amid, $CH_3CH_2CHBrCONCS$, giebt mit Anilin das *Aethylphenylthiohydantoin*, $(C_2H_5-\overset{\alpha}{C}H-S-, \overset{\alpha}{C}O-NH-)C=NC_6H_5$, welches weifse, bei 148 bis 149° (corr.) schmelzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol ziemlich schwer, in kaustischen Alkalien sehr leicht lösliche Nadeln bildet. Das endlich durch Einwirkung von o-Toluidin auf das α-Brombutyrylthiocarbamid gewonnnene *Aethyltolylthiohydantoin*, $(C_2H_5-\overset{\alpha}{C}H-S-, \overset{\alpha}{C}O-NH-)C=NC_7H_7$, stellt ein weifses, sandiges, bei 95 bis 96,5° schmelzendes, in Wasser äufserst schwer, in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht lösliches Pulver dar. Bezüglich der Nomenclatur der Thiohydantoine und Thiohydantoinsäuren schlägt Verfasser vor, dafs solche Thiohydantoine, welche den Thioharnstoffrest $NH_2-C(-S-,=N-)$ oder $NH=C(-S-,-NH-)$ enthalten, als *Thiourantoine* bezeichnet werden. Correspondirend mit den wahren Thiohydantoinen werden die Säuren von der Formel $CS(-NH_2-, NHCH_2COOH)$ als *Thiohydantoinsäuren*, die Säuren dagegen von dem Typus $(NH=, NH_2-)C-S-CH_2COOH$ als *Thiourantoinsäuren* bezeichnet. In den Thiohydantoinen werden gemäfs der Formel $CS(-\overset{a}{N}H-\overset{\alpha}{C}H_2, -\overset{b}{N}H-CO)$ die an Stickstoff gebundenen, ersetzbaren Wasserstoffatome mit a und b, die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome mit α bezeichnet. In den Thiourantoinen werden gemäfs den beiden Formeln: I. $(\overset{\alpha}{C}H_2-S-, CO-\overset{n}{N}=)C-\overset{v}{N}H_2$ und II. $(\overset{\alpha}{C}H_2-S-, CO-\overset{v}{N}H-)C=\overset{n}{N}H$ die ersetzbaren Wasserstoffatome mit α, v und n bezeichnet. Die Wasserstoffatome in den Thiohydantoinsäuren werden gemäfs der Formel $\overset{b}{N}H_2-CS-\overset{a}{N}H-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$ mit a, b und α, in den Thiourantoinsäuren gemäfs der Formel $(\overset{n}{N}H=, \overset{v}{N}H_2-)C-S-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$ mit α, n und v bezeichnet. Schliefslich wies Verfasser noch darauf hin, dafs auch die Chloride von Phenylsulfosäuren und Aethylschwefelsäuren beim Behandeln mit Bleithiocyanat Fluorcarbimid enthaltende Lösungen geben, und dafs Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure sich ähnlich verhalten. *Wt.*

Carl Kjellin und K. G. Kuylenstjerna. Ueber einige aliphatische Abkömmlinge des Oxythioharnstoffs[1]). — Während bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf wässerige Hydroxyl-

[1]) Ann. Chem. **298**, 117—129.

aminlösung leicht *Phenyloxythioharnstoff* entsteht[1]), gelingt die Isolirung aliphatischer Verbindungen dieser Classe nur bei Verwendung wasserfreien Hydroxylamins. Die *aliphatischen Oxythioharnstoffe* sind wenig beständig und zerfallen sowohl für sich, als in Lösung leicht nach folgender Gleichung: $R-NH-CS-NHOH = R-NH-CO-NH_2 + S$, unter Bildung von Alkylharnstoffen und Abscheidung von Schwefel. Sie unterscheiden sich also darin von den aromatischen Oxythioharnstoffen, welche nach der Gleichung: $R-NH-CS-NHOH = R-NH-CN + H_2O + S$ unter Bildung von Cyanamiden zerfallen. Da die aromatischen Verbindungen sich von den aliphatischen aufserdem durch Leichtlöslichkeit in Wasser und Schwerlöslichkeit in Aether und durch ihre Natur als Säuren scharf unterscheiden, aufserdem der Aethyloxythioharnstoff einige Grade höher schmilzt als der Phenyloxythioharnstoff, so ist den beiden Verbindungsreihen nach Ansicht des Verfassers ohne Zweifel verschiedene Structur im Sinne folgender Formeln zuzuweisen, welche die verschiedenartige Spaltung anschaulich erklären:

Aliphatische Glieder: $CS\begin{cases} N<\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} \\ NHR \end{cases} = CO\begin{cases} NH_2 \\ NHR \end{cases} + S,$

Aromatische Glieder: $C\begin{cases} NOH \\ SH \\ NHR \end{cases} = C\begin{cases} N \\ NHR \end{cases} + S + H_2O.$

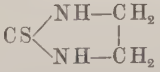
Bei der Einwirkung von β-Alkylhydroxylaminen auf Senföle wurden *Dialkyloxythioharnstoffe* gewonnen, welche im Gegensatz zu den Monoalkylderivaten sehr beständig sind und weder bei kurzem Kochen mit Wasser, noch mit verdünnter Natronlauge gespalten werden. — *Aethyloxythioharnstoff*, $C_2H_5-NH-CS-NH-OH$, fällt beim Vermischen der Lösungen von Aethylsenföl und Hydroxylamin in viel Aether in farblosen Nadeln oder Prismen aus, welche bei 109° unter Zersetzung schmelzen und beim Berühren mit einem heifsen Glasstabe verpuffen. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Im festen Zustande zersetzt sich der Harnstoff nur sehr allmählich, in kalter wässeriger oder alkoholischer Lösung weit rascher, fast momentan beim Erhitzen. Die vom Schwefel abfiltrirte Lösung hinterläfst beim Verdampfen Aethylharnstoff. Die wässerige Lösung des Aethyloxythioharnstoffs liefert mit Silbernitrat Schwefelsilber, mit

[1]) Emil Fischer, JB. f. 1889, S. 1257; Tiemann, JB. f. 1889, S. 632; Voltmer, JB. f. 1891, S. 723.

Fehling'scher Lösung bald Schwefelkupfer. Eisenchlorid erzeugt darin eine dunkle, schmutzigviolette, in der alkoholischen Lösung eine olivgrüne Färbung. — *Methyloxythioharnstoff*, $CH_3-NH-CS-NHOH$, bildet kleine, farblose, sechsseitige Tafeln, welche bei 95° sintern und bei 101° verpuffen. Die Löslichkeit und Farbenreactionen sind wie beim Aethylderivat, aber die Beständigkeit ist geringer; nach zwei bis drei Tagen ist völlige Zersetzung in Schwefel und Methylharnstoff eingetreten. — *Allyloxythioharnstoff*, $C_3H_5-NH-CS-NHOH$. Werden Allylsenföl und Hydroxylamin in ätherischer Lösung vermischt, so fällt zuerst ein röthliches Oel, das sich beim Umschütteln wieder löst und mikroskopischen, farblosen, perlmutterglänzenden, regelmäfsigen Tafeln Platz macht. Bei 85° erweicht die Substanz, schmilzt aber erst gegen 120°. Der Allyloxythioharnstoff ist in Aether leichter löslich als die oben beschriebenen Verbindungen und weit unbeständiger. Gröfsere Mengen zersetzen sich beim Aufbewahren explosionsartig unter Bildung von Schwefel, Allylharnstoff, Allylsulfid und anderen Substanzen. Gegen Eisenchlorid verhält er sich wie die vorher beschriebenen Derivate. — *s-Diäthyloxythioharnstoff*, $C_2H_5-NH-CS-N(OH)C_2H_5$, scheidet sich unter heftiger Reaction als krystallinisches Pulver aus, wenn Aethylsenföl mit gleichen Molekülen β-Aethylhydroxylamin in ätherischer Lösung zusammengebracht wird. Er ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol, Chloroform und heifsem Benzol leicht löslich. Aus letzterem krystallisirt er in mefsbaren Krystallen vom Schmelzp. 81°. System: monosymmetrisch $a:b:c = 2{,}8676:1:0{,}8809$, $\beta = 86°\,5'$. Formen: (100) $\infty\bar{P}\infty$; (001) $0P$; (101) $-\bar{P}\infty$ ($\bar{1}01$) $+\bar{P}\infty$; (110) ∞P. Die kleinen glänzenden Krystalle sind tafelförmig nach dem Orthopinakoid. Spaltbarkeit vollkommen nach $0P$. Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene. — Der Aethyloxythioharnstoff verändert sich für sich nicht und auch die wässerige Lösung scheidet beim Kochen keinen Schwefel ab. Verdünnnte Säuren und Alkalien zersetzen ihn erst bei längerem Kochen. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode ergab 148. — Nach Vermischen der wässerigen Lösung des Thioharnstoffs mit Silbernitratlösung scheiden sich bald feine, seideglänzende Nadeln ab, welche im trockenen Zustande ziemlich lichtbeständig sind. *Goldchlorid* erzeugt in der wässerigen Lösung des Thioharnstoffs einen rothen Niederschlag, der sich anfangs beim Umrühren wieder löst. Hört man mit dem Goldchloridzusatz auf, wenn dieses Wiederauflösen sich verzögert, so entfärbt sich die rothe Lösung bald und es scheiden sich lange, farblose Nadeln mit 47,6 Proc. Gold-

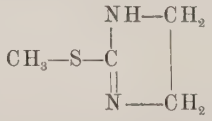
gehalt aus. — *s-Dimethyloxythioharnstoff*, $C_3H_8N_2OS$, wird gewonnen, indem man gleiche Moleküle Methylsenföl und β-Methylhydroxylaminchlorhydrat in Methylalkohol löst und allmählich die berechnete Menge Natriumalkoholat, in Alkohol gelöst, zufügt, vom Chlornatrium filtrirt, bei niederer Temperatur abdampft und die öldurchtränkte Krystallmasse nach dem Verreiben auf Thon aus Benzol umkrystallisirt. Er krystallisirt aus rosettenförmig angeordneten Nadeln oder dicken Krystallen, welche den gleichen Schmelzp. 104° besitzen. Er ist in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht, in Aether und Benzol nicht sehr schwer löslich. Eisenchlorid erzeugt eine Grünfärbung, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Blau in Rothviolett übergeht. Die Silberverbindung bildet feine, farblose Nadeln. Ueberschüssiges Mercurichlorid erzeugt einen weifsen, krystallinischen Niederschlag, der sich bei Zusatz von Harnstofflösung wieder löst. Nach einigen Stunden krystallisiren aus dieser Lösung farblose Nadeln und gelbe Prismen. Gegen Goldchlorid verhält sich die Verbindung ähnlich dem Aethylderivat. Der Goldgehalt der farblosen Nadeln deutet auf die Formel $(C_3H_7N_2OS)_2AuCl$. — Jodmethyl wirkt auf den Dimethyloxythioharnstoff in alkoholischer Lösung ein. Die Producte sind nicht genau untersucht. — *Allyläthyloxythioharnstoff*, $C_3H_5{-}NH{-}CS{-}N(OH)C_2H_5$, aus β-Aethylhydroxylamin und Allylsenföl, krystallisirt aus Benzol in dünnen, vierseitigen Tafeln vom Schmelzp. 66 bis 67°, ist in Alkohol, Chloroform und heifsem Benzol sehr leicht, wenig in Aether löslich. Das gleiche gilt vom *Allylmethyloxythioharnstoff*, $C_3H_5{-}NH{-}CS{-}N(OH)CH_3$, welcher aus Benzol in monosymmetrischen Prismen vom Schmelzp. 54° krystallisirt. [$a:b = 0{,}60264:1$ $\beta = 74°\,8'$. Formen: (100) $\infty\breve{P}\infty$, (001) $0P$, (010) $\infty\breve{P}\infty$, (110) ∞P.] — *Methyläthyloxythioharnstoff*, $CH_3{-}NH{-}CS{-}N(OH)C_2H_5$, schmilzt bei langsamem Erhitzen unscharf bei 114 bis 116°, bei raschem bei 122°. Er ist etwas schwerer löslich als die vorigen. — *Allylbenzoxylthioharnstoff*, $C_3H_5{-}NH{-}CS{-}NH{-}O{-}CH_2{-}C_6H_5$, aus α-Benzylhydroxylamin und Allylsenföl dargestellt, bildet Prismen, schmilzt bei 57 bis 58°, ist aber ziemlich unbeständig und zersetzt sich nach einiger Zeit unter Braunfärbung. *Tf.*

Walther Schacht. Ueber Aethylenthioharnstoff und Trimethylenthioharnstoff[1]). — *Aethylenthioharnstoff*:



[1]) Arch. Pharm. **235**, 441—468.

wurde nach dem A. W. Hofmann'schen Verfahren dargestellt und sein Schmelzpunkt zu 197° bestimmt (nach Hofmann 194°). Die schon von letzterem gelegentlich erhaltene *Doppelverbindung* mit *Quecksilberchlorid*, $(C_3H_6N_2S)_2(HgCl_2)_3$, wurde durch directe Einwirkung der Componenten dargestellt. Das Hofmann'sche *Aethylenthioharnstoff-Silbernitrat*, welches aus heifser, sehr verdünnter Salpetersäure in glänzenden Nadeln krystallisirt, hat die Zusammensetzung $C_3H_6N_2S.AgNO_3$, das *Aethylenthioharnstoff-Platinchlorid*, $(C_3H_6N_2S)_2PtCl_4$. *Goldchlorid* erzeugt in der Lösung des Thioharnstoffs einen fleischrothen Niederschlag, der sich beim Umschütteln unter Entfärbung löst. Aus dieser Lösung krystallisiren beim Eindunsten feine, seideglänzende, weifse Nadeln eines *Aurosalzes*, $(C_3H_6N_2S)_2AuCl$, welches mit Pikrinsäure das gut krystallisirende Pikrat, $(C_3H_6N_2S)_2AuOC_6H_2(NO_2)_3$, liefert. — *Aethylenthioharnstoff-Chlorsilber*, $(C_3H_6N_2S)_3AgCl$, krystallisirt aus der concentrirten Lösung in glänzenden, weifsen Nadeln oder derben, wasserhellen Krystallen. — *Kupferchlorürverbindung*, $(C_3H_6N_2S)_2Cu_2Cl_2$, wurde aus Harnstofflösung und Kupferchlorid als amorpher Niederschlag erhalten. — *Aethylenthioharnstoff-Quecksilbercyanid*, $(C_3H_6N_2S)_2Hg(CN)_2$, bildet glänzende, weifse Krystalle. — Von metallischem Quecksilber, Silber und Kupfer wird der Aethylenthioharnstoff nur zum kleinen Theil angegriffen und in undefinirbare Producte verwandelt. Gleichwohl zieht Verfasser aus diesem Verhalten den Schlufs, dafs die Metallverbindungen des Aethylenthioharnstoffs von einer unsymmetrischen Form desselben abstammen, und dehnt diesen Schlufs auf den Aethylenthioharnstoff selbst aus. — Bei der Einwirkung von *Jodmethyl* und *Jodäthyl* auf den Harnstoff bei 100° in methylalkoholischer Lösung wurden die Salze $C_3H_6N_2S.CH_3J$ und $C_3H_6N_2S.C_2H_5J$ erhalten, aus beiden wurden die Chlorverbindungen und die entsprechenden Platin- und Golddoppelsalze dargestellt und analysirt. Die Salze werden von Natronlauge zersetzt unter Bildung einer alkalisch reagirenden, im Geruch an Tetraäthylthioharnstoff erinnernden Base, welcher Verfasser die Formel:



zuweist. Aethylenbromid und Aethylenthioharnstoff liefern bei 100° die Verbindung $(C_3H_6N_2S)_2C_2H_4Br_2$. — Bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Aethylenthioharnstoff bei 150° wurde die Bildung von salzsaurem Aethylendiamin constatirt. Die

Entstehung eines Isomeren nach Art der Umlagerung des Thiosinamins[1]) konnte dabei ebenso wenig wie bei 100° beobachtet werden. Auch bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure trat Abspaltung von Aethylendiamin ein. — *Trimethylenthioharnstoff* wurde aus Trimethylendiamin und Schwefelkohlenstoff nach dem von A. W. Hofmann für Aethylenthioharnstoff beschriebenen Verfahren gewonnen, Schmelzp. 207° (Lellmann und Würthner 198°). Folgende Metallsalzdoppelverbindungen wurden aus den Componenten dargestellt: *Quecksilberchloridverbindung*, $(C_4H_8N_2S)_2(HCl_2)_3$; *Quecksilbercyanidverbindung*, $(C_4H_8N_2S)_2Hg(CN)_2$; *Kupferchlorürverbindung*, $(C_4H_8N_2S)_2Cu_2Cl_2$; *Silbernitratverbindung*, $C_4H_8N_2SAgNO_3$; *Chlorsilberverbindung*, $C_4H_8N_2SAgCl$; *Platinchloridverbindung*, $(C_4H_8N_2S)_2PtCl_4$. — Aurosalz, $(C_4H_8N_2S)_2AuCl$. *Tf.*

Rud. Andreasch[2]) hat seine Untersuchungen[3]) über die *Thiohydantoine* fortgesetzt. Er erhielt *Thiohydantoin-α-Propionsäure*, $C_6H_8N_2SO_3$, durch etwa einstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Thioharnstoff und Citraconsäure auf 110 bis 120°. Die Säure ist als ein Homologes der von Tambeich[4]) beschriebenen Thiohydantoinessigsäure aufzufassen, sie bildet, aus Wasser krystallisirt, mikroskopische, dicke Tafeln von rhomboidalem Umrifs, welche sich zu kugeligen Drüsen vereinigen und bei 224 bis 225° schmelzen. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_7N_2SO_3)_2Ba$, ist ein amorpher, weifser Niederschlag, das *basische Kupfersalz*, $C_6H_7N_2SO_3.CuOH$, ein himmelblauer, pulveriger Niederschlag; das *Chlorhydrat*, $C_6H_8N_2SO_3.HCl$, wird in feinen Krystallnadeln erhalten. Beim Kochen mit Barytwasser spaltet sich die Thiohydantoin-α-Propionsäure in Cyanamid und Sulfhydrylbrenzweinsäure, wie sie auch aus diesen beiden Componenten synthetisch erhalten werden kann. Da die Sulfhydrylbrenzweinsäure nur schwer rein zu gewinnen ist, wurde sie nach den Angaben von F. Suter[5]) in die *Benzylsulfhydrylbrenzweinsäure*, $C_{12}H_{14}SO_4$, übergeführt und diese in weifsen, feinen, bei 145° (uncorr.) schmelzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Das *Baryumsalz der Sulfhydrylbrenzweinsäure*, $C_5H_6BaSO_4.H_2O$, wurde in perlmutterglänzenden Blättchen und Krusten erhalten. Die freie Sulfhydrylbrenzweinsäure giebt mit Eisenchlorid eine Blaufärbung, mit Kupfersulfat eine intensive Violettfärbung. Hieran anschliefsend bemerkt Verfasser noch,

---

[1]) Gabriel, JB. f. 1889, S. 678. — [2]) Monatsh. Chem. **18**, 56. — [3]) Daselbst **15**, 664—672. — [4]) Ann. Chem. **280**, 233—246. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. **20**, 562—563.

dafs die *Dithiobrenzweinsäure* leicht in ähnlicher Weise, wie die Dithioglycolsäure aus der Thioglycolsäure, durch Behandeln von Sulfhydrylbrenzweinsäure mit Eisenchlorid oder Jod entsteht. Die freie Säure wird in Gestalt eines Syrups, das *Baryumsalz*, $C_{10}H_{10}S_2O_8Ba_2.H_2O$, in Gestalt krystallinischer Krusten und als körniger Niederschlag gewonnen. Bei der Oxydation von Thiohydantoin-α-Propionsäure in salzsaurer Lösung mit chlorsaurem Baryt entsteht Harnstoff und Sulfobrenzweinsäure. Die durch zweistündiges Erhitzen von Citraconsäure mit Dimethylharnstoff auf 110 bis 130° gewonnene *Dimethylthiohydantoin-α-Propionsäure*, $C_8H_{12}N_2SO_3$, stellt eine honiggelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Masse dar. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_{11}SN_2O_3)_2Ba$, ist ein amorpher, gelblichweifser Niederschlag. Die beim Erhitzen von Allylthioharnstoff mit Citraconsäure auf 120 bis 130° entstehende *Allylthiohydantoin-α-Propionsäure*, $C_9H_{12}N_2SO_3$, bildet ein Oel, das *Baryumsalz*, $(C_9H_{11}SN_2O_3)_2Ba$, eine weifse, pulverige Masse. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenylthioharnstoff und Citraconsäure auf 125 bis 130° wurde *Phenylthiohydantoin-α-Propionsäure*, $C_{12}H_{12}N_2SO_3$, in weifsen oder schwach gelblich gefärbten, bei 214° (uncorr.) schmelzenden, in Benzol nicht, in Aceton und Aether etwas, in Eisessig leicht löslichen Nadeln, und durch Zusammenschmelzen von Diphenylthioharnstoff mit Citraconsäure bei 120 bis 130° *Diphenylthiohydantoin-α-Propionsäure*, $C_{18}H_{16}N_2SO_3$, in feinen, mikroskopischen, bei 124° schmelzenden Nadeln erhalten. Versuche, α-Crotonsäure, Zimmtsäure und Oelsäure mit Thioharnstoff zu verbinden, blieben erfolglos. Dagegen fand Verfasser, dafs Brommaleïnsäure schon in der Kälte mit Thioharnstoff in wässeriger Lösung unter Bildung von *Dehydrothiohydantoinessigsäure*, $C_5H_4N_2SO_3$, reagirt, welche ein weifses oder schwach gelblichweifses, krystallinisches Pulver darstellt, beim Erhitzen im Capillarröhrchen sich über 200° bräunt und sich bei 230 bis 240° ganz dunkel färbt, ohne dafs ein eigentliches Schmelzen eintritt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung wird die Dehydrothiohydantoinessigsäure unter der gleichzeitig spaltenden Einwirkung des Alkalis in *Thioäpfelsäure* übergeführt. Ein Versuch, von der Dehydrothiohydantoinsäure durch Einwirkung von Ammoniak zur Aminothioäpfelsäure zu gelangen, blieb erfolglos. Die durch Schütteln von Thioäpfelsäure mit Benzylchlorid in alkalischer Lösung gewonnene *Benzylthioäpfelsäure*, $C_{11}H_{12}SO_4$, bildet mikroskopische, lange, flache, bei 181° schmelzende, in heifsem Benzol und Aether etwas, in Alkohol und Aceton leicht lösliche Nadeln. Da beim Kochen

der Dehydrothiohydantoinessigsäure mit Alkalien die zunächst erwartete *Sulfhydrylmaleïnsäure*, $C_4H_4SO_4$, nicht nachgewiesen werden konnte, wurde sie durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Brommaleïnsäure dargestellt. Sie bildet leicht zerfliefsliche Krystalle und ist gegen Alkalien wenig beständig. Mit Eisenchlorid giebt sie eine bald verschwindende indigblaue Färbung. Die aus ihr dargestellte *Benzylsulfhydrylmaleïnsäure*, $C_{11}H_{10}SO_4$, krystallisirt in feinen, zu lockeren Krystallbüscheln vereinigten, bei 175° schmelzenden Nadeln. Die bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Brommaleïnsäure als Nebenproduct in geringer Menge gewonnene *Thiodimaleïnsäure*, $C_8H_6SO_8$, bildet kleine, kurze, bei 205° unter Zersetzung schmelzende, in Wasser mit saurer Reaction lösliche Nadeln. Die durch Schütteln des nach dem Ansäuern und Verjagen des Schwefelwasserstoffs stark alkalisch gemachten Einwirkungsproductes von Kaliumsulfhydrat mit Chloressigsäure mit Benzylchlorid gewonnene *Benzylthioglycolsäure*, $C_9H_{10}SO_2$, stellt eine perlmutterglänzende, schuppige Krystallmasse dar, welche aus mikroskopischen, langgestreckten Tafeln von meist sechsseitigem Umrifs besteht und bei 60° schmilzt. Beim Behandeln von Thiohydantoin in Eisessiglösung mit Brom wurde *Thiohydantoindibromid*, $C_3H_4N_2SO.Br_2$, als schweres, kreideweifses, in Alkohol leicht lösliches Krystallpulver erhalten. In gleicher Weise erhält man durch Behandeln des aus α-Brompropionsäure und Thioharnstoff dargestellten, in glasglänzenden, bei 204 bis 205° schmelzenden Prismen krystallisirenden β-Methylthiohydantoins mit Brom in Eisessiglösung *β-Methylthiohydantoindibromid*, $C_4H_6N_2SO.Br_2$, als weifses, bei 176 bis 177° schmelzendes Krystallmehl. Das beim Behandeln von β-Methylthiohydantoin in Eisessiglösung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entstehende *β-Methylthiohydantoinbromhydrat*, $C_4H_6N_2SO.HBr$, bildet feine Krystallnadeln. Für die Bezeichnung der Substitutionsproducte des Thiohydantoins schlägt Verfasser vor, das Schema von Hantzsch:

$$\begin{array}{ll} (\beta) & CH_2\text{—}S \\ & \quad | \qquad >C_{(\mu)}\text{=}NH_{(n)} \\ (\alpha) & CO\text{—}NH_{(\nu)} \end{array}$$

beizubehalten, wobei man als n-Derivate diejenigen zu bezeichnen hätte, welche ein Radical an jenem Stickstoffatome führen, das mit zwei Valenzen an das μ-Kohlenstoffatom gebunden ist. *Wt.*

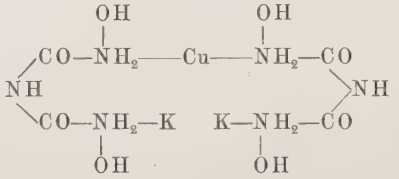
Hugo Schiff. Ueber Biuret und Biuretreaction[1]). — Zur Darstellung von Biuret wird vortheilhaft trockener Harnstoff mit

[1]) Ann. Chem. **299**, 236—266.

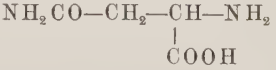
trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, wobei eine gelbliche, ölige Flüssigkeit entsteht. Der Salzsäurestrom wird nun gemäfsigt und die Masse langsam höher erwärmt, während sie in drehender Bewegung erhalten wird. In einzelnen Fällen bläht sich dann das Ganze bei etwa 130° zu einer schwammigen Masse auf, meist aber wird es zuerst breiig, dann fest. Bei 100 g Harnstoff dauert die Operation etwa eine Stunde. Die Salzsäure wird dann abgesaugt und die weifse Masse mit wenig Wasser von Salmiak, Harnstoff und etwas Ammoncarbonat befreit. Der Rückstand besteht etwa zu zwei Dritteln aus Biuret und zu einem Drittel aus Cyanursäure. Zur Trennung der beiden wird das Gemenge in der zehnfachen Menge siedenden Alkohols suspendirt und für je 10 g 6 g Kalihydrat in heifser alkoholischer Lösung zugefügt, dann wird dreiviertel Stunden am Rückflufskühler zum schwachen Sieden erhitzt und die Lösung des Biuretkalis vom Kaliumcyanurat getrennt. — In dem lufttrockenen Biuret fand Verfasser stets nur 12,2 bis 12,3 = 0,8 Mol. Wasser. Der Schmelzpunkt wurde zu 192,5 bis 193° (Faden ganz im Bad) gefunden. *Biuretkali*, $C_2H_5N_3O_2 . KOH$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in grofsen, rosettenförmig vereinigten, glatten Nadeln oder Blättern, zieht an der Luft Kohlensäure an und wird von Wasser sofort zersetzt. In ätzkalihaltigem Alkohol ist das Salz auch in der Wärme fast unlöslich. Versuche, das Biuret durch Einwirkung von Aethyljodid und Methyljodid zu alkyliren, ergaben kein Resultat. — *Biuretnatron*, $C_2H_5N_3O_2, NaOH$. — *Biuretquecksilberoxyd*, $C_2H_5N_3O_2$, HgO. Fällt aus heifser wässeriger Biuretlösung durch Mercurinitrat als weifses, in Wasser unlösliches Krystallpulver, das von Säuren zersetzt wird. — *Biuret und Kupfersalze.* Aus der Lösung von Biuret in heifser Kupfersulfatlösung krystallisirt die Verbindung $CuSO_4$, $2C_2H_5N_3O_2$ in kleinen hellblauen Nadeln. In gleicher Weise wird die Verbindung $Cu(NO_3)_2$, $2C_2H_5N_3O_2 + 1^1/_2 H_2O$ in kurzen, dicken, blauen Krystallen erhalten, welche das Krystallwasser bei 110 bis 120° verliert und bei höherer Temperatur verpufft. Das *Biuretkupferchlorid*, $CuCl_2$, $2C_2H_5N_3O_2$, bildet ein schwach grünliches, in Wasser kaum lösliches Pulver. Diese sämmtlichen Kupferdoppelsalze lösen sich in Kalilauge mit zwiebel- oder violettrother Farbe. Die Bestimmung des Kupfers in denselben erfordert die vorherige Zerstörung der organischen Substanz durch Abdampfen mit Königswasser. — *Biuretkupferoxydkali.* Die sog. Biuretreaction, die rothe Färbung, welche Biuret und eine Reihe anderer Substanzen liefern, wenn sie in wässeriger Lösung mit Kupfersulfat und dann mit Kali versetzt werden, ist

beim Biuret selbst auf die Bildung einer Verbindung CuH_2O_2, $2KOH, 2C_2H_5N_3O_2$ oder $CuO, 2KOH, 2C_2H_5N_3O_2$ zurückzuführen, welche krystallisirt erhalten wurde nach zwei Methoden: Reines Biuret wird in der concentrirten Lösung von etwas mehr als 2 Mol. Kalihydrat gelöst und so lange mit frisch bereitetem Kupferhydroxyd geschüttelt, als sich dieses noch auflöst. Das überschüssige Oxyd läfst man absitzen, gieſst die tiefrothe Lösung ab und versetzt sie mit dem 20- bis 25fachen Volumen etwas Kalihydrat enthaltenden Alkohols. Bequemer ist die zweite Methode, nach welcher Biuret mit 4 Mol. Kali in sehr wenig Wasser gelöst, mit einer Lösung von 1 Mol. Kupferacetat versetzt, die Flüssigkeit von einem geringen, sich langsam absetzenden Niederschlag abgegossen und wieder mit kalihaltigem Alkohol gefällt wird. In beiden Fällen fallen rothe, käsige Klumpen aus, welche bei mehrtägigem Stehen unter der Mutterlauge sich in Krystalle, einmal Büschel langer carmoisinrother Nadeln, meist aber in Aggregate blasserer Blättchen verwandeln. Die trockene Verbindung zieht an der Luft Kohlensäure an und färbt sich durch Abscheidung von Kupferhydroxyd bläulich. Beim Erwärmen verändert sie sich rasch und wird mischfarbig. In Alkohol ist sie unlöslich, die wässerige Lösung ist stark alkalisch, die concentrirte zerstört Filtrirpapier, wie Cuprammonlösungen. Schwefelwasserstoff fällt Schwefelkupfer. Geringe Mengen von Glycose reduciren und fällen Kupferoxydul, sogleich in der Wärme, allmählich bei mittlerer Temperatur. Verdünnte Säuren entfärben die Lösung und scheiden Kupferhydroxyd, das sich bei weiterem Säurezusatz wieder löst. Frisch gefälltes Kupferoxyd ist in concentrirteren Lösungen des Biuretkupferoxyduls etwas löslich, so dafs die Analysen der ersten Alkoholfällungen etwas zu hohen Kupfergehalt ergeben. Beim Lösen der luftrockenen ersten Fällungen in wenig Wasser bleibt das überschüssig aufgenommene Kupferoxyd ungelöst zurück und aus dieser Lösung wird dann ein Präparat der oben angeführten Zusammensetzung durch Alkohol gefällt. Zur Analyse wurde neben der directen Bestimmung des Kupfers etc. die Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Biuretreaction angewendet. Zwischen den beiden oben angeführten Formeln, welche sich durch einen Mehr- oder Mindergehalt von H_2O unterscheiden, konnte nicht sicher entschieden werden, doch bevorzugt Verfasser die erstgenannte, wasserreichere Formel, insbesondere weil sich die Verbindung nur mit Kupferhydroxyd, nicht mit wasserfreiem Oxyd darstellen läfst. Bezüglich der Constitution des Biuretkupferoxydkalis schafft die

Beobachtung Aufklärung, dafs die gleiche Farbenreaction von einer Reihe anderer Verbindungen, z. B. dem Malonamid, $NH_2-CO-CH_2-CO-NH_2$, ebenso geliefert wird, wie von Biuret, so auch vom Oxamid, $NH_2-CO-CO-NH_2$. Verfasser schliefst daraus, dafs für die Biuretreaction des Malonamids und Biurets „die in diesen Amiden die Carbamide verbindenden Radicale CH_2 und NH überhaupt nicht in Betracht kommen, also die beiden NH_2 der Derivate dabei betheiligt sind", und weist daher dem Biuretkupferoxydkali folgende Constitutionsformel zu:



— In einer Tabelle stellt dann der Verfasser das Resultat der Untersuchung einer grofsen Zahl von Substanzen bezüglich ihrer Fähigkeit, die Biuretreaction zu liefern, zusammen. *Biuretreaction wurde nachgewiesen* bei den Biuretderivaten: Thiobiuret, $NH_2-CS-NH-CO-NH_2$; Dicyandiamidin, $NH_2-C(NH)-NH-CO-NH_2$; Biguanid, $NH=[C(NH)-NH_2]_2$; Carbonyldibiuret, $(NH_2-CO)_2=N-CO-N=(CO-NH_2)_2$; Phenylbiuret, $C_6H_5-N=(CONH_2)_2$; ferner bei den Malonamidderivaten: Bibrommalonamid, $CBr_2=(CO-NH_2)_2$; Tartronamid, $OH-CH=(CO-NH_2)_2$; Mesoxalamid, $CO=(CO-NH_2)_2$; Isosuccinamid, $CH_3-CH=(CO-NH_2)_2$; Dimethylmalonamid, $(CH_3)_2-C=(CO-NH_2)_2$; Asparagin:



den Polyaspartsäuren und der Verbindung von Curtius aus Aminoessigester, endlich bei den Oxamidderivaten: Phenyloxamid, $C_6H_5-NH-C_2O_2-NH_2$; Aethyloxamid, Hydroxylamid, Oxaluramid, $NH_2-CO-NH-C_2O_2-NH_2$; Benzamoxamid, $COOH-C_6H_4-NH-C_2O_2-NH_2$; Oxamidobiuret, $NH_2-C_2O_2-NH-CO-NH-CO-NH_2$; Uräthanophenyloxamid vom Schmelzp. 301°, $C_2H_5-CO_2-NH-C_6H_4-NH-C_2O_2-NH_2$ (1.4); Amidotolyloxamid vom Schmelzp. 203°, $NH_2-C_6H_3(CH_3)-NH-C_2O_2-NH_2$ (2.4); Uräthanotolyloxamid vom Schmelzp. 209°, $CO_2C_2H_5-NH-C_6H_3(CH_3)-NH-C_2O_6-NH_2$ (2.4); Oxamidotolylmethan vom Schmelzp. 223°, $COOC_2H_5-NH-C_6H_3(CH_3)-NH-C_2O_2-NH_2$, welche letztere beiden nur schwache Reaction liefern; Uramidotolyloxamid vom Schmelzp. 239°, $NH_2-CO-NH-C_6H_3(CH_3)-NH-C_2O_2-NH_2$ (2.4); Oxamäthantolyloxamid vom

Schmelzp. 210°, $CO_2C_2H_5-C_2O_2-NH-C_6H_3(CH_3)-NH-C_2O_2-NH_2$, und Toluylendioxamid, $CH_3-C_6H_3=(NH-C_2O_2-NH_2)_2$ (2.4), welches sich orangeroth färbt. *Dagegen bleibt die Biuretreaction aus* bei den folgenden Biuretderivaten: Acetylbiuret, $C_2H_3O-NH-CO-NH-CO-NH_2$; Benzoylbiuret, $C_7H_5O-NH-CO-NH-CO-NH_2$; Benzalbiuret, $NH=(CO-NH)_2-C_7H_6$; Trigensäure, $NH=(CO-NH)_2=CH-CH_3$ (?); symm. Diphenylbiuret, $NH=(CO-NH-C_6H_5)_2$; Cyanursäure, $NH=(CO-NH)_2=CO$; ferner bei folgenden Malonamidderivaten: Phenylmalonamid, $C_6H_5-NH-CO-NH-CO-NH_2$; Diphenylmalonamid, $CH_2=(CO-NH-C_6H_5)_2$; Barbitursäure, $CH_2=(CO-NH)_2=CO$; Benzammalonamid, $COOH-C_6H_4-NH-CO-CH_2-CO-NH_2$; Malonyldimethylamid, $CH_2=(CO-NH-CH_3)_2$; Metadiamine der Benzinreihe, $NH_2-C-CH-C-NH_2$; Metamidobenzamid, $NH_2-C_6H_4-CO-NH_2$; Phtalamid, $C_6H_4(CO-NH_2)_2$; endlich bei den Oxamidderivaten: Diphenyloxamid, $C_2O_2(NH-C_6H_5)_2$; symm. Diäthyloxamid, $C_2O_2(NH-C_2H_5)_2$; asymm. Diäthyloxamid, $NH_2-C_2O_2-N(C_2H_5)_2$; asymm. Piperylenoxamid, $NH_2-C_2O_2-NC_5H_{10}$; Parabansäure, $C_2O_2=(NH)_2=CO$; Toluylenoxamid, $C_2O_2=(NH)_2=C_7H_6$; Uräthanophenyloxanilid vom Schmelzp. 351°, $CO_2C_2H_5-NH-C_6H_4-NH-C_2O_2-NH-C_6H_5$ (1.4); Amidotolyloxanilid vom Schmelzp. 185°, $NH_2-C_6H_3(CH_3)-NH-C_2O_2-NH-C_6H_5$ (2.4); Rubean, $C_2S_2(NH_2)_2$, welches sofort Schwefelkupfer abscheidet, und Oxamidquecksilberoxyd, $Hg=(NH-C_2O_2-NH_2)_2H_2O$. Aus diesen Ergebnissen zieht Verfasser folgende Schlüsse: In der Gruppe $-C\lessdot_{NH_2}$ können zwei Valenzen des Kohlenstoffs in mannigfaltiger Weise gesättigt sein, ohne dafs dies einen Einfluſs auf die Biuretreaction hat, und dasselbe scheint auch bezüglich des Methylenwasserstoffs des Malonamids zu gelten. Werden in den erwähnten drei Verbindungsformen zwei Wasserstoffatome der beiden NH_2 symmetrisch oder asymmetrisch substituirt, so verschwindet die Biuretreaction; beim Malonamid ist dieses schon nach Substitution eines einzigen Wasserstoffatoms der Fall. Letzteres ist auch für Biuret wahrscheinlich, aber nicht mit Sicherheit festgestellt, da zwei der beobachteten Fälle sich auf den Eintritt von Säureradicalen beziehen und für das Phenylbiuret die Formel $C_6H_5N=(CO-NH_2)_2$ zwar wahrscheinlich, aber nicht sicher erwiesen ist. Beim Oxamid ist die Substitution *eines* Wasserstoffatoms ohne Einfluſs auf die Befähigung zur Biuretreaction, wohl aber von Einfluſs auf Intensität und Form derselben. Findet sich also in gröfseren Atomcomplexen ein endständiger Oxamidrest, dann ist die Verbindung reactionsfähig. — Analog wie mit Kupfersalzen

verbindet sich das Biuret mit anderen Schwermetallsalzen, aber nur die Nickelverbindungen sind zur Bildung einer dem Biuretkupferoxydkali entsprechenden Substanz befähigt. Die *Biuretnickelsalze* bilden grasgrüne Krystallpulver und sind weniger löslich in Wasser als die Kupferverbindungen. Analysirt wurden die Nickelsulfatverbindung $NiSO_4$, $2C_2H_5N_3O_2$ und die Nickelchlorürverbindung $NiCl_2$, $2C_2H_5N_3O_2$. Das *Kaliumnickelbiuret*, $Ni(OH)_2$, $2KOH$, $2C_2H_5N_3O_2$, wird ganz analog der Kupferverbindung aus Nickelacetat gewonnen. Die zuerst gefällte, sattgelbe Masse wandelt sich allmählich in ein aus Blättchen bestehendes Krystallpulver um. Die gelbe wässerige Lösung ist stark alkalisch, Papier quillt in ihr zu einer gallertigen Masse auf, ohne sich zu lösen. — Auch mit Oxamid, Malonamid und ihren Derivaten liefert Nickelsalz bei Gegenwart überschüssigen Alkalis gelbe Lösungen, doch läfst sich diese Reaction nicht in gleichem Mafse zum Nachweis solcher Substanzen verwenden, wie die Biuretkupferreaction, weil die Färbung der Lösung nicht intensiv genug ist. Die intensivste Orangefärbung wurde bei Albuminsubstanzen erhalten. — Zum Schlufs weist Verfasser darauf hin, dafs das Desamidoalbumin die Biuretreaction nicht mehr zeigt, und dafs unter den natürlich sich bildenden Umsetzungsproducten von Albuminkörpern das Asparagin das einzige ist, welches Biuretreaction liefert. Asparaginsäure liefert die Reaction nicht, wohl aber die aus ihr darstellbaren Polyanhydride [1]). *Tf.*

R. Müller. Einwirkung von Oxalessigester auf Guanidin und Harnstoffabkömmlinge [2]). — Oxalessigester kann in zweierlei Weise auf Harnstoffe einwirken, je nachdem mit 1 Mol. der letzteren 1 oder 2 Mol. Oxalessigester in Reaction treten. Im letzteren Falle entstehen Verbindungen, für welche die Formeln:

(I.) $R''=C<\begin{matrix}N=C-\underset{\displaystyle CH_2-COOC_2H_5}{\underset{|}{C}}-COOC_2H_5\\ N=C-COOC_2H_5\end{matrix}$ oder (II.) $R''=C<\begin{matrix}NH-\underset{\displaystyle CH-COOC_2H_5}{\underset{\|}{C}}-COOC_2H_5\\ NH-C-COOC_2H_5\\ \|\\ CH-COOC_2H_5\end{matrix}$

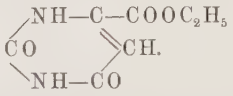
möglich erscheinen. Verfasser hält die Formel (I.) für die richtige, weil es ihm nicht gelang, solche Condensationsproducte mit Triphenylguanidin resp. Diphenylharnstoff darzustellen. Durch Zusammentritt gleicher Moleküle der Harnstoffe und Oxalessigester entstehen unter Austritt von Wasser und Alkohol Derivate des

[1]) E. Schaal, JB. f. 1871, S. 738. — [2]) J. pr. Chem. **56**, 475—506.

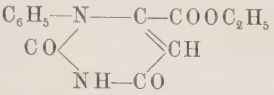
Uracylcarbonsäureesters, für den wiederum zwei Formeln möglich erscheinen:

Die erstgenannte Art der Condensation gelang mit Guanidin und mit Harnstoff, die letztgenannte mit Harnstoff, Phenylharnstoff, Methylharnstoff, nicht aber mit Guanidin. — *Dioxalessigesterguanidin*, $NH=C=[N=C_2H_2(COOC_2H_5)_2]_2$. 2 g Guanidincarbonat wurden mit 2 ccm Eisessig und 8 g Oxalessigester zum Aufkochen erhitzt, wobei schliefslich intensive Blaufärbung auftritt. In 24 Stunden erstarrt die Reactionsmasse krystallinisch. Das Product wird aus Alkohol unter Verwendung von Thierkohle umkrystallisirt und bildet farblose, rhombische Tafeln, welche bei 147° unter Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin und Aether, löst sich in kalten Alkalien, fällt aber mit Säuren nicht wieder aus; löst sich nicht in kalter, verdünnter Salzsäure, leicht aber in Essigsäure. Beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge wird kein Ammoniak gebildet. Dasselbe Product wird, jedoch in weit schlechterer Ausbeute, bei directem Erhitzen der Componenten auf dem Wasserbade ohne Zusatz von Eisessig erhalten. — Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird das Dioxalessigesterguanidin verseift. Der Oxalessigester wurde dabei als ein Barytsalz der Zusammensetzung $C_{24}H_{34}O_{15}Ba$ isolirt, welches auch aus reinem Oxalessigester dargestellt werden konnte, wenn derselbe mit alkoholischem Ammoniak und dann mit Baryumchlorid behandelt wurde. — *Dioxalessigesternitrosoguanidin*, $NO-N=C=[N=(C_2H_2-COOC_2H_5)_2]_2$, in alkoholischer Lösung mit gasförmiger, salpetriger Säure dargestellt, fällt als weifser Niederschlag, der aus heifsem Alkohol in glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 127 bis 128° (unter Zersetzung) krystallisirt. Es lieferte beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure kein Hydroxylamin, dagegen zeigt es die Liebermann'sche Farbenreaction. — Die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Dioxalesterguanidin lieferte einen in Prismen vom Schmelzp. 98,5° schmelzenden Körper. Die Einwirkung von Natriumäthylat führte zu keinem positiven Resultat. — *Dioxalessigestercarbamid*, $CO=[NH=(C_2H_2-COOC_2H_5)_2]$, wird in der gleichen Weise wie das Guanidinderivat mit 2 g Harnstoff, 2 ccm Eisessig und 12 g Oxalessigester erhalten, schmilzt bei 104° und zeigt die gleichen Löslichkeits-

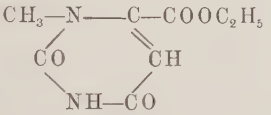
verhältnisse wie jenes, nur löst es sich nicht in kalter Essigsäure. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Zersetzung ein, eine glatte Verseifung wurde nicht beobachtet. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure in alkoholischer Lösung wurde nur die Entstehung von salpetersaurem Harnstoff (?) beobachtet. — *Uracilcarbonsäureäthylester*:



2 g Harnstoff, 6 g Oxalessigester und 2,5 ccm Eisessig werden am Rückflufskühler auf dem Wasserbade unter Einleiten eines Salzsäurestromes eine halbe Stunde lang erhitzt und die dickflüssige, nach Essigester riechende Masse 48 Stunden stehen gelassen. Dann wird abgesaugt und aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Der Ester bildet seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 189°, ist leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin und Aether. Er löst sich in warmen Alkalien und fällt beim Ansäuern aus, ebenso in warmer Essig- und Salzsäure, aus denen er beim Erkalten krystallisirt. — *Monoacetyluracilcarbonsäureäthylester*, $C_7H_7N_2O_4-C_2H_3O$, wurde durch Kochen des Esters mit Essigsäureanhydrid erhalten. Er krystallisirt aus Alkohol in verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 139° und wird beim Erwärmen mit Wasser verseift. — Ein *Silbersalz des Uracylcarbonsäureesters*, $C_7H_7N_2O_4Ag$, wurde aus alkoholischer Lösung mit Silbernitrat gefällt und konnte mit kaltem Wasser gewaschen werden. Bei der Einwirkung von Jodmethyl bei 100° wurde ein Methylirungsproduct vom Schmelzp. 112° erhalten, das noch der näheren Untersuchung bedarf. — Durch Natriumäthylat (3 Mol.) in alkoholischer Lösung wird der Uracylcarbonsäureester schon in der Kälte verseift und es fällt ein Salz von der Zusammensetzug $C_5H_3N_2O_4Na_2$, welches in wässeriger Lösung mit Silbernitrat ein dunkelgelbes Silbersalz, $C_5H_2N_2O_4Ag_2$, liefert. — Die Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung des Uracylcarbonsäureesters führte zu einem Körper $C_9H_8N_6O_8$ vom Schmelzp. 240°, welcher ein Sibersalz der Formel $C_9H_6N_6O_8Ag_2$ und mit Natriumäthylat eine Natriumverbindung der Zusammensetzung $C_7N_6O_8Na_4$ liefert. Derselbe Körper vom Schmelzp. 240° wurde bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf den Ester erhalten. — Eine Condensation des Esters mit Benzaldehyd konnte nicht erzielt werden. — *Phenyluracilcarbonsäureäthylester*:



wurde in gleicher Weise wie der Uracylcarbonsäureester aus 3 g Phenylharnstoff, 4 g Oxalessigester und 12 ccm Eisessig erhalten. Er bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 185°, ist schwer löslich in Wasser, löslich in Eisessig und absolutem Alkohol. Bei der Einwirkung von 3 Mol. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bei 100° liefert er eine Dinatriumverbindung, deren wässerige Lösung durch Kohlensäure und Essigsäure nicht, wohl aber (unter Kohlensäureentwickelung) durch verdünnte Salzsäure gefällt wird. Das Product, durchsichtige, verfilzte Nadeln, welche bei 272° schmelzen, wird als β-Phenyluramidoacrylsäure, NH_2–CO–N(C_6H_5)–CH=CH–COOH, angesprochen. Es löst sich in Wasser und Alkohol, in Alkalien schon in der Kälte. — *Methyluracilcarbonsäureäthylester*:



aus 2 g Methylharnstoff, 5 g Oxalessigester und 4 ccm Eisessig erhalten, bildet seideglänzende, durchsichtige Prismen vom Schmelzp. 139,5°, ist leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol. Aus warmer Essigsäure oder Salzsäure krystallisiren beim Erkalten Nadeln. Analog wie beim Phenylderivat wurde auch hier ein alkalilöslicher Körper erhalten, der noch nicht bei 300° schmilzt und als β-Methylamidoacrylsäure angesprochen wird. *Tf.*

William Kramm. Ueber ein neues Kreatininderivat[1]). — Bei der Weyl'schen Reaction scheidet sich beim Umrühren ein krystallinischer Niederschlag aus dem Harn aus, welcher in verdünnten Mineralsäuren, verdünnter Natronlauge und überschüssigem Ammoniak löslich ist. Aus den gelb gefärbten alkalischen Lösungen wird er durch Essigsäure oder Kohlensäure wieder abgeschieden. Die Analyse ergab die Formel eines Nitrosokreatinins, $C_4H_6N_4O_2$. Es kann auf dieselbe Weise, wie aus Harn, auch aus Kreatinin gewonnen werden. Es giebt eine in Wasser unlösliche Silberverbindung. *v. Lb.*

Wilhelm Kerp und Karl Unger. Ueber einige substituirte

[1]) Centr. f. med. Wiss. **35**, 785—787; Chem. Centr. **69**, I, 37—38.

Amide der Oxalsäure[1]). — Um Glycocholsäure synthetisch darzustellen, haben die Verfasser Cholsäureäthylester auf amidoessigsaures Kalium bei niedriger Temperatur einwirken lassen, allein die erwartete Einwirkung blieb aus. Um zu entscheiden, ob Glycocoll überhaupt unter diesen Umständen mit einem Säureester unter Alkoholaustritt reagiren kann, wurden diesbezügliche Versuche mit Oxalsäureester ausgeführt und eine leichte Einwirkung constatirt. Aus Glycocollkalium in wässeriger Lösung wurde beim Zufügen von Oxalester nach kurzem Schütteln eine Lösung gewonnen, aus der, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, das *Oxalyldiglycocoll* oder *Oxamiddiessigsäure*, $CO_2H.CH_2.NH.CO.CO.NH.CH_2.CO_2H$, sich ausschied. Die Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln, in den übrigen Lösungsmitteln ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Das Silbersalz, $C_6H_6N_2O_6Ag_2$, giebt mit Jodmethyl den *Dimethylester* der Säure. Dieser bildet dünne Blättchen vom Schmelzp. 138 bis 140°. Mit der gleichen Leichtigkeit reagirt Oxamethan mit Glycocollkalium unter Bildung von *Amidooxalylglycocoll* oder *Oxamidoessigsäure*, $NH_2.CO.CO.NH.CH_2.CO_2H$. Die in heifsem Wasser lösliche Säure schmilzt bei 224 bis 228°. Aethyloxalsäurechlorid reagirt mit dem Chlorhydrat des Glycocolls, wobei *Oxamethanessigsäureäthylester*, $C_2H_5CO_2.CO.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$, entsteht, eine schwer bewegliche Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck bei 197 bis 198° siedet. Dieser Ester setzt sich mit Glycocollkalium zu dem *Monoäthylester der Oxamiddiessigsäure* um, welcher in bei 164 bis 165° siedenden Nadeln krystallisirt. Das α-Alanin reagirt, unter denselben Umständen wie Glycocoll, nicht mit Oxalester. Dagegen gelang es durch Einwirkung von Aethyloxalsäurechlorid auf das Chlorhydrat des α-Amidopropionsäureesters, den *Oxamethanpropionsäureäthylester*, $C_2H_5CO_2.CO.NH.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$, darzustellen. Der Ester bildet ein dickflüssiges Oel, das unter 14 mm Druck zwischen 160 und 162° siedet. Die Versuche, Glycocoll auf den Estern der Ameisensäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure einwirken zu lassen, führten zu keinem Ergebnifs. *Ht.*

Wilhelm Kerp u. Karl Unger. Ueber das Semioxamazid[2]). — Das Semicarbazid wird zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen angewendet, da aber manche Ketone zwei isomere Modificationen von Semicarbazonen liefern, suchten Kerp und Unger nach einem noch besseren Reagens, welches sie im *Semioxamazide*:

[1]) Ber. 30, 579—585. — [2]) Daselbst, S. 585—593.

$$\begin{matrix} CO.NH.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix}$$

erblickten. Es hat sich aber erwiesen, dafs mit dem Semioxamazid nur die Aldehyde, nicht aber die Ketone leicht und gleichartig reagiren. Verfasser empfehlen deshalb dieses Reagens nur für solche Fälle, wenn isomere Semicarbazone vorliegen und wenn es sich um die Identificirung der Aldehyde handelt. Zur Darstellung des Semioxamazids wird eine wässerig-alkoholische Hydrazinlösung mit 9 g Oxamäthan versetzt und erwärmt. Die entstandenen Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt, sie schmelzen bei 220 bis 221° unter Zersetzung, sie sind unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Säuren und Alkalien, reduciren das Silbernitrat in der Kälte. Von den Salzen des Semioxamazids sind das Chlorhydrat, das Sulfat und zwei Kupfersalze dargestellt worden: das blaue Salz, $NH_2.CO.CO.N(CuCl)NH_2.HCl$, und das grüne Salz, $[NH_2.CO.CO.N(NH_2)Cu]_2 + H_2O$. Der *Semioxamazidharnstoff*, $C_3H_6N_4O_3$, bildet feine Nadeln aus heifsem Wasser, er schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Beim Erhitzen des Azids auf 145° spaltet sich Ammoniak ab und entsteht das Ammonsalz. — Mit den Aldehyden reagirt das Semioxamazid leicht, indem man zu der wässerigen, auf 30° erwärmten Lösung des Azids die Aldehyde in äquimolekularer Menge hinzufügt. *Benzaldehydsemioxamazon*, $C_9H_9N_3O_2$, schmilzt bei 264°. *Zimmtaldehydsemioxamazon* schmilzt bei 274° unter Zersetzung. *Salicylaldehydsemioxamazon*, $C_9H_9N_3O_3$, gelbliche, bei 255° schmelzende Nadeln. *Citralsemioxamazon* schmilzt bei 190 bis 191° *Furfurolsemioxamazon*, $C_7H_7N_3O_3$, kann bei den quantitativen Bestimmungen des Furfurols Anwendung finden. — Versuche mit Aceton, Benzyl und Diphenylenketon verliefen ohne Ergebnifs. *Acetophenonsemioxamazon*, $C_{10}H_{11}N_3O_2$, schmilzt bei 214°. *Acetessigestersemioxamazon*, $C_8H_{13}N_3O_4$, schmilzt bei 125 bis 127°. *Carvonsemioxamazon* schmilzt bei 187 bis 188°. *Methylhexanonsemioxamazon*, $C_9H_{17}N_3O_2$, schmilzt bei 153 bis 154°. *Menthonsemioxamazon*, $C_{12}H_{21}N_3O_2$, schmilzt bei 177°. *Wr.*

A. F. Hollemann[1]) hat die *Nitrobarbitursäure* und die *Dimethylnitrobarbitursäure* im Hinblick auf seine[2]) und die Untersuchungen von Hantzsch und Schultze[3]) über die Isomerie der Nitrokörper untersucht. Er erhielt die *Nitrobarbitursäure* aus der Harnsäure durch Umwandlung derselben in Alloxantin, Barbitur-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 162. — [2]) Daselbst **15**, 365. — [3]) JB. f. 1896, S. 1082.

säure und Nitrobarbitursäure und die *Dimethylnitrobarbitursäure* gemäfs den Angaben von Andreasch[1]), von dem Caffeïn ausgehend, durch Umwandlung desselben in Amalinsäure, Dimethylalloxan, Dimethylviolursäure und Dimethylnitrobarbitursäure. Betreffs der Salze der Nitrobarbitursäure ist noch zu erwähnen, dafs das Baryumsalz derselben sowohl durch freie Schwefelsäure, als auch durch Kaliumsulfatlösung zersetzt wird, und dafs die Darstellung des Trisilbersalzes am besten gelingt, wenn man die Säure in 3 Aeq. Kalilauge löst und diese Lösung mit einer 3 Mol. Silbernitrat enthaltenden Lösung vermischt. Verfasser wies nun nach, dafs, entsprechend seiner (l. c.) Annahme, die Isonitroverbindungen in wässeriger Lösung intensive gelbe Farbe besitzen, und gemäfs der Annahme von Hantzsch und Schultze (l. c.), dafs die wirklichen Nitrokörper in wässeriger Lösung kein elektrisches Leitungsvermögen besitzen, während die Isonitroverbindungen in wässeriger Lösung den galvanischen Strom gut leiten, dafs die Nitrobarbitursäure und die Dimethylnitrobarbitursäure *Isonitroverbindungen* sind. *Wt.*

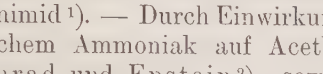
R. van Linge. Einwirkung einer alkalischen Lösung von KOBr auf die Diamide der Malonsäure und Bernsteinsäure (V.)[2]). — Es gelang nicht, aus dem Malonsäurediamid das Bromamid oder dessen Kaliumsalz zu erhalten. Als einziges stickstoffhaltiges Product entstand Ammoniak, ferner Oxalsäure und Malonsäure. — Das Succindiamid gab ein krystallisirtes *Bromamid*[3]), welches bei 114° unter schwacher Verpuffung schmilzt.

Einwirkung von KOBr auf Amide ungesättigter Säuren (VI.). — Aus dem Fumaramid wurde das Bromamid, $(CHCONHBr)_2$, vom Schmelzp. 163 bis 166° erhalten. Beim Umkrystallisiren desselben aus Eisessig entwickelt sich Brom. Die alkalische Lösung des Bromamids giebt mit Silbernitrat das *Silbersalz*, $(CHCONBrAg)_2$, als pulverigen, weifsen, sehr lichtempfindlichen Niederschlag. — Es ist nicht gelungen, das Aethylendiamin zu erhalten. Bei der Einwirkung von Baryumhypobromit auf das Fumaramid bildet sich Ammoniak, Baryumcarbonat und Fumarsäure. Als Fumaramid (1 Mol.) bei —2° mit einer alkalischen Kaliumhypobromitlösung (2 Mol. KOBr und 4 Mol. KOH) bis zum Verschwinden der Reaction auf unterbromige Säure behandelt wurde, entstand in einer Ausbeute von 70 Proc. des angewandten Diamids *Maleïn-*

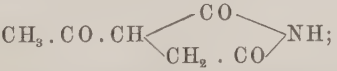
[1]) Monatsh. Chem. **16**, 17, 26. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 53—56. — [3]) van Dam, JB. f. 1896, S. 843.

säureamid, welches durch seine Krystallform und durch die Ueberführung in Maleïnsäure beim Kochen mit verdünnter Kalilauge erkannt wurde. Das Maleïnsäureamid giebt mit KOBr ein Bromamid, welches sich alsbald in Fumaramid zurückverwandelt. *Hr.*

Icilio Guareschi. Ueber das α-Aminoäthylidensuccinimid und das Acetylsuccinimid [1]). — Durch Einwirkung von gasförmigem, oder von alkoholischem Ammoniak auf Acetbernsteinsäureäthylester erhielten Conrad und Epstein [2]), sowie später Emery [3]) α-Aminoäthylidenbernsteinsäureester, $CH_3.C(NH_2):C(CO_2C_2H_5).CH_2.CO_2C_2H_5$. Als Verfasser Acetbernsteinsäureester mit concentrirtem Ammoniak*wasser* sechs bis acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen liefs, krystallisirte in geringer Menge (4 bis 5 Proc. des angewandten Esters) *α-Aminoäthylidensuccinimid*



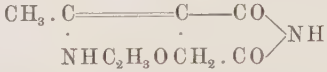
aus. (Ein zweites in Lösung gebliebenes Reactionsproduct soll später beschrieben werden.) Das Imid krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen, nadelförmigen Prismen, welche bei 240° etwas braun werden und bei 274 bis 275° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich in 195 Thln. Wasser von 15°, leichter in siedendem Wasser, wenig in Alkohol und fast gar nicht in Aether. Die wässerige Lösung des Imids reagirt neutral. In verdünnter Kalilauge löst es sich sehr leicht. Die wässerige Lösung wird von essigsaurem Eisenoxyd nicht verändert; mit Eisenchlorid färbt sie sich rothviolett, wahrscheinlich nach vorausgegangener Zersetzung des Imids. Die heifs gesättigte, mit einigen Tropfen Ammoniakwasser versetzte wässerige Lösung des Imids giebt mit Silbernitrat die *Silberverbindung* $C_6H_7N_2O_2Ag$, lange, prismatische, farblose, seideglänzende Blätter, fast unlöslich in kochendem Wasser. In Salzsäure löst sich das Imid unter Zersetzung in Chlorammonium und *Acetylsuccinimid*



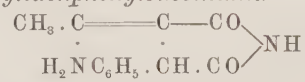
durch Eindunsten der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit Aether erhält man letzteres für sich. Es bildet farblose, durchsichtige Krystalle vom Schmelzp. 84 bis 87°, leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung reagirt sauer, giebt mit Silbernitrat und etwas Ammoniak einen Niederschlag und mit Eisen-

[1]) Ann. chim. farm. **25**, 97—102; Atti R. Accad. Torino **31**, 31—36. — [2]) JB. f. 1887, S. 1722. — [3]) JB. f. 1890, S. 1604.

chlorid sofort eine intensiv violette Färbung. — Durch Erwärmen des α-Aminoäthylidensuccinimidsilbers mit Aethyljodür konnte eine Aethylverbindung in reinem Zustande nicht erhalten werden. Dagegen geht das α-Aminoäthylidensuccinimid beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in das *Acetylderivat*



über. Dieses krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, farblosen, glänzenden Nadeln, welche bei 233 bis 234° unter Bräunung schmelzen. Seine wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid entweder gar nicht, oder nur schwach und erst nach längerer Zeit. Mit Silbernitrat und etwas Ammoniak entsteht ein weifser Niederschlag der *Silberverbindung* $C_5H_9N_2O_3Ag$. Verfasser hält dafür, dafs dem von Weltner[1]) aus Phenylacetbernsteinsäureester mit alkoholischem Ammoniak erhaltenen Product nicht die dafür angenommene Lactamformel zukomme, sondern dafs es *α-Aminoäthylidenphenylsuccinimid*



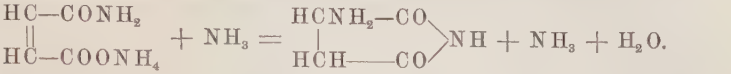
sei. *O. H.*

A. Piutti. Ueber die Bildung des activen β-Asparagins[2]). — Das rechtsdrehende, im Gegensatz zu seinem optischen Antipoden süfs schmeckende Asparagin ist vom Verfasser[3]) in sehr geringer Menge aus gekeimten Wicken erhalten worden. Die von Walden[4]) ohne vorausgegangene Racemisirung vollzogene Umwandlung der l-Aepfelsäure in die d-Aepfelsäure und vice versa gab Veranlassung zu dem Versuche, die l-Bromsuccinaminsäure, welche man durch Diazotirung und gleichzeitige Bromirung des l-Asparagins erhält, zur directen Darstellung des d-Asparagins zu verwerthen. Die Amidirung der l-Bromsuccinaminsäure durch alkoholisches Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur giebt fast quantitativ das bei 210 bis 212° sich zersetzende Ammonsalz der Fumaraminsäure. Wird jedoch die Bromaminsuccinsäure mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf 160° erhitzt, so bildet sich neben amorphen, fluorescirenden Substanzen eine kleine Menge eines in Alkohol schwer löslichen, aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirenden, bei 275° sich zersetzenden Körpers, der sich mit dem *Aspartimid*[5]) identisch erwiesen hat.

---

[1]) JB. f. 1885, S. 1418. — [2]) Gazz. chim. ital. **27**, 143—149. — [3]) JB. f. 1886, S. 1343 f. — [4]) Ber. **30**, 133. — [5]) JB. f. 1888, S. 1816 f.; Körner u. Menozzi, JB. f. 1887, S. 1533 ff.

Diese Substanz entsteht offenbar durch Addition von Ammoniak an die doppelte Bindung des zuerst gebildeten Fumarsäurederivats unter nachheriger Abspaltung von Wasser und Ammoniak:



Dieses Aspartimid ist von Körner und Menozzi durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak in ein inactives Asparagin übergeführt worden, welches von La Valle durch seine Krystallform als ein Gemisch gleicher Theile der beiden activen Asparagine erkannt worden ist. Die optisch activen Verbindungen bilden sich also auch in diesem Falle durch Vermittelung intermediärer inactiver Substanzen. — Da Verfasser gemeinsam mit Giustiniani[1]) beobachtet hatte, dafs mit Leichtigkeit eine Addition von Aminbasen an die doppelte Bindung des Maleïnsäureanhydrids stattfindet, so wurde der einfachste Fall, die Einwirkung des Ammoniaks auf Maleïnsäureanhydrid, näher untersucht. Nach Anschütz[2]) bildet sich bei dieser Reaction in Chloroform- oder Benzollösung nur Maleïnaminsäure. Wird dagegen eine concentrirte alkoholische Ammoniaklösung von 105 bis 110° auf Maleïnsäureanhydrid einwirken gelassen, so erhält man ein gelbliches Product, welches, in Wasser gelöst und mit Peligot's Kupferoxyd behandelt, eine intensiv blau gefärbte Lösung giebt, aus der sich nach und nach kleine Krystalle eines in Wasser fast unlöslichen Kupfersalzes abscheiden. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhält man aus diesem Salze ein Gemisch der beiden activen Asparagine. Die bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle wurden von Scacchi[3]) eingehend untersucht und mit den von verschiedenen Seiten[4]) schon gemessenen Asparaginkrystallen identisch befunden. Unter den hemiëdrischen Krystallen waren complementäre Zwillinge oft vertreten. Da etwa der vierte Theil des Maleïnsäureanhydrids in d-Asparagin umgewandelt wird, so erscheint diese Methode der Darstellung des letztgenannten Körpers vortheilhaft. *Hr.*

W. van Dam. Ueber die Einwirkung alkalischer Hypobromite auf Asparagin[5]). — Um die Annahme einer verschiedenartigen Constitution für das inactive und die beiden activen Asparagine[6]) experimentell zu prüfen, wurde Kaliumhypobromit

[1]) Gazz. chim. ital. **26**, 431. — [2]) JB. f. 1890, S. 1580. — [3]) Vgl. Original. — [4]) C. F. Rammelsberg, Handbuch der Krystallphysik, II. Abth., S. 187. — [5]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 26—32. — [6]) V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. d. org. Chem., S. 838—840.

zunächst auf das natürliche l-Asparagin einwirken gelassen. Allein weder durch dieses Reagens noch durch Baryumhypobromit gelang es, die erwartete α-β-Diaminopropionsäure zu erhalten. Bei Anwendung von 1 Mol. Hypobromit auf 1 Mol. Asparagin bleibt ein Theil des letzteren unverändert, während etwa 17 Proc. zersetzt werden unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure. Bei Anwendung von 3 Mol. KOBr entsteht aus dem Asparagin Bromoform, viel Kohlensäure und wenig Oxalsäure. *Hr.*

Fr. L. Dunlap und J. K. Phelps. Einwirkung von Harnstoff und primären Aminen auf Maleïnsäureanhydrid[1]). — Nachdem Dunlap[2]) gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Harnstoff auf die Anhydride zweibasischer Säuren sich Säuren bilden, welche beim Erhitzen unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure in die Säureimide übergehen, untersuchten die Verfasser die Einwirkung von Harnstoff auf Maleïnsäureanhydrid und fanden, dafs dieselbe nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} H-C-CO \\ \| \quad \quad >O \\ H-C-CO \end{array} + NH_2COCH_2 = \begin{array}{l} H-C-CONHCONH_2 \\ \| \\ H-C-COOH \end{array}$$

vor sich geht. Sie erhielten durch Erhitzen gleicher Moleküle Harnstoff und Maleïnsäureanhydrid auf 100 bis 105° die *Maleïrsäure*, $C_5H_6O_4N_2$, welche unter Zersetzung bei 167,5 bis 168° schmilzt, in Wasser und Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich und in Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Aether unlöslich ist. Durch Erhitzen dieselbe in das Maleïrsäureimid überzuführen, gelang auf keine Weise. Nach der von Anschütz[3]) für die Darstellung von Anilinsäure angegebenen Methode erhielten die Verfasser *p*-*Tolylmaleaeminsäure* nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} H-C-CO \\ \| \quad \quad >O \\ H-C-CO \end{array} + C_6H_4(-CH_3, -NH_2) = \begin{array}{l} H-C-CONHC_6H_4CH_3 \\ \| \\ H-C-COOH \end{array}$$

durch Einwirkung von p-Toluidin auf Maleïnsäureanhydrid in trockener Chloroformlösung. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in citronengelben, unter Gasentwickelung bei 201° schmelzenden, in Aether, Aceton und heifsem Alkohol leicht löslichen, in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Wasser unlöslichen Nadeln. Die auf dieselbe Weise dargestellte *o-Tolylmaleaeminsäure*, $C_{11}H_{11}O_3N$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, dicke, hellgelbe, bei 117,5

---

[1]) Amer. Chem. J. **19**, 492—496. — [2]) JB. f. 1896, S. 1326. — [3]) JB. f. 1887, S. 1953; Ber. **20**, 3214.

bis 118° schmelzende, in Aceton und Alkohol leicht, in Chloroform schwer, in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Wasser und Aether nicht lösliche Prismen. Die ebenso gewonnene *β-Naphtylmaleaeminsäure*, $C_{14}H_{11}O_3N$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, hellgelben, unter Gasentwickelung bei 200° schmelzenden, in Aceton und Alkohol löslichen, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Ligroin und Wasser unlöslichen Nadeln. Auch α-Naphtylamin scheint sich mit Malcïnsäureanhydrid zu verbinden, das Einwirkungsproduct ist aber nicht näher untersucht. *Wt.*

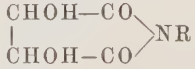
R. Thomas Mamert. Constitution des dérivés aminofumariques et aminomaléiques[1]). — Die früher[2]) beschriebenen Aminofumarverbindungen wurden, behufs Feststellung ihrer Constitution, mit Aluminiumamalgam reducirt. Das *aminofumaramidsaure Kalium* gab hierbei das bei 125° schmelzende Isoasparagin und besitzt also die Constitution:

$$\begin{array}{l} NH_2.CO.C.NH_2 \\ \quad\quad\quad\

dar, indem er die sauren Alkylaminsalze der Destillation unterwarf:

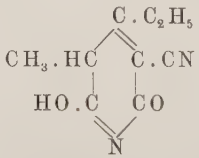
$R = CH_3$	Siedep.	223°
$= C_2H_5$	„	222—223°
$= C_3H_7$	„	233—234°
$= C_6H_5CH_2$	„	315°
$= C_6H_5$	Schmelzp.	107°

Er erhielt aufserdem durch Einwirkung von Säurechloriden auf Alkyltartrimide von der Formel:



Acylalkyltartrimide, z. B. Dibenzoyläthyltartrimid, Schmelzp. 159 bis 160°; Phtalylmethyltartrimid, Schmelzp. 180°. Dicinnamylmethyltartrimid, welches in Verbindung mit Benzol bei 80 bis 81°, benzolfrei bei 70 bis 72° schmilzt und aufserdem in ein höher schmelzendes Isomeres vom Schmelzp. 95° übergeführt werden kann. Beide Formen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links, jedoch nicht ganz gleich stark. Es soll hier eine durch asymmetrischen dreiwerthigen Stickstoff hervorgerufene Isomerie vorliegen. *Mg.*

Luigi Sabbatini. Ueber einige Derivate des Propionylpropionsäureesters[1]). — Schüttelt man Propionylpropionsäureester (Siedep. 98°) mit Ammoniak, so erhält man, neben Aminoester, Propionylpropionamid. Wird dieses mit Cyanessigester versetzt, so entsteht eine klare Lösung, aus der nach einigen Tagen ein Ammoniumsalz sich abscheidet. Salzsäure macht aus diesem *Methylcyanäthylglutaconimid:*



ein Derivat des Dihydropyridins frei. Es krystallisirt aus Wasser, schmilzt bei 261 bis 262° und besitzt saure Eigenschaften. Dargestellt wurden folgende Salze: Ammonium-, Silber-, Natrium-, Baryum- und Kupfersalz. Analog bildet sich bei Einwirkung von Methylamin Propionylpropionmethylamid, das mit Cyanessigester behandelt *Methylcyanäthylglutaconmethylimid* (als Ammoniumsalz)

[1]) Atti Accad. Torino **32**, Sp. 14; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 904.

giebt. Dieses Imid schmilzt bei 198° und besitzt gleichfalls saure Eigenschaften. Beide Imide werden von Eisenchlorid blau gefärbt. *Ht.*

Otto Bromberg. Ueber die Verbindungen des Alloxans und Dimethylalloxans mit dem Semicarbazid[1]). — Alloxan und seine Dimethylverbindung wurde mit dem Semicarbazid combinirt. *Alloxansemicarbazid*, $C_5H_9N_5O_6$, ist in verdünntem Alkali löslich, stellt breite Nadeln dar. Mit verdünnten Säuren erwärmt, geht es in *Anhydroalloxansemicarbazid*, $C_5H_7N_5O_5$, über. Feine farblose Nadeln, die in verdünnten Alkalien löslich sind und Fehling'sche Lösung reduciren. Bei Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit nicht zu viel Silbernitrat erhält man einen farblosen gallertartigen Niederschlag. Bei der Oxydation entsteht aus der Anhydroverbindung eine Substanz, die die Murexidreaction giebt. — *Dimethylalloxansemicarbazid*, $C_7H_{11}N_5O_5$, krystallisirt aus Wasser in schiefen Tafeln. — *Anhydrodimethylalloxansemicarbazid*, $C_7H_9N_5O_4$, wird durch Kochen von Dimethylalloxan mit salzsaurem Semicarbazid erhalten, wobei es in feinen, farblosen, sechsseitigen Blättchen ausfällt. Durch Erwärmen mit Alkali entsteht die Verbindung $C_6H_{11}N_5O_3$ nach folgender Gleichung: $C_7H_9N_5O_4 + H_2O = C_6H_{11}N_5O_3 + CO_2$. Alle beschriebenen Substanzen haben keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern sie werden bei der höheren Temperatur zersetzt. *Wr.*

Analyse des Harns.

Charles Platt. The normal urine[2]). — Verfasser hat aus den zahlreichen, in der Literatur vorkommenden Angaben über die Beschaffenheiten und Zusammensetzung des normalen Harns die Mittelzahlen ausgerechnet. Der Normalharn hat eine helle bernsteinähnliche oder strohgelbe Farbe, ist klar oder enthält eine sehr leichte, von Schleim herrührende Trübung, einen aromatischen Geruch, saure Reaction, welche, auf 24 Stunden berechnet, 2 bis 4 g Oelsäure entspricht. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° für Erwachsene 1,015 bis 1,025, speciell für Männer 1,020, für Weiber 1,018. Quantität beträgt 1100 bis 1600 ccm in 24 Stunden, speciell für Männer 1450 ccm (22 ccm für ein Kilogramm Körpergewicht), für Weiber 1250 ccm.

[1]) Ber. **30**, 131—134. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 382—384.

	In normalem Harn in 24 Stunden Gramm	Mittelwerthe für Erwachsene		
		Männer		Weiber
		Gramm in 24 Stund.	Gramm für 1 kg Körpergew.	Gramm in 24 Stund.
Gesammtmenge der festen Stoffe	45,0 bis 65,0	60,0	0,91	51,0
Harnstoff	20,0 „ 50,0	34,0	0,51	30,0
Harnsäure	0,3 „ 0,8	0,6	0,009	0,5
Kreatinin	0,4 „ 1,3	0,9	0,014	0,8
Hippursäure	0,4 „ 1,0	0,7	0,010	0,6
Xanthin, Sarcin etc.	0,001 „ 0,010	0,005	—	—
Oxalsäure	0,020 „ 0,030	0,025	—	—
Glycerinphosphorsäure	0,010 „ 0,020	0,015	—	—
Propion-, Valerian-, Capron- und Buttersäure	0,008 „ 0,080	0,040	—	—
Phenol, Kresol etc.	0,005 „ 0,020	0,010	—	—
Schwefeldioxyd in Aetherschwefelsäuren	0,090 „ 0,500	0,250	—	—
Indoxylschwefelsäure als Indigo	0,005 „ 0,019	0,008	—	—
Rhodanwasserstoff	0,001 „ 0,008	0,004	—	—
p-Oxyphenylessig-, p-Oxyphenylpropion-, Dioxyphenylessig- und p-Oxyphenylglycolsäure	0,010 „ 0,030	0,020	—	—
Gallensalze	0,0 „ 0,010	0,008	—	—
Urobilin, Urochrom etc.	0,080 „ 0,140	0,125	—	—
Kohlehydrate. Das Reductionsvermögen des Normalharns entspricht im Mittel 0,3 Proc. Glucose.	0,014 „ 0,075	0,044	—	—
Chlor	5,0 „ 10,0	7,3	0,110	6,0
Phosphorpentoxyd	2,0 „ 3,5	3,0	0,045	2,5
Schwefeltrioxyd	1,5 „ 3,0	2,2	0,033	1,9
Kaliumoxyd	2,5 „ 3,5	3,0	0,045	2,8
Natriumoxyd	4,0 „ 6,0	4,5	0,068	4,0
Ammoniak	0,5 „ 0,8	0,72	0,010	0,6
Calciumoxyd	0,2 „ 0,4	0,30	0,0045	0,28
Magnesiumoxyd	0,3 „ 0,5	0,40	0,0066	0,35
Eisen	0,001 „ 0,010	0,007	—	—
Salicylsäure, Kohlensäure, Wasserstoffsuperoxyd, Nitrate, Nitrite, Mangan, Kupfer	Spuren	—	—	—

Aufserdem wurden noch Spuren von folgenden Substanzen im Normalharn gefunden: Fleischmilch-, Bernstein-, Glycuron-, Oxalursäure, Aceton, Inosit, Cystin, Taurin, Urorubinogen, Urorubin, Giacosa's Pigment, Skatoxylglycuronsäure (oft in beträchtlichen Mengen), Skatoxylglycuronsäure, Nephrozymase, Pepsin und andere Fermente, Pseudoxanthin, Paraxanthin, Heteroxanthin, Guanin, Adenin, Brenzcatechin, Hydrochinon, Protocatechusäure etc. Der Normalharn enthält 15,957 Vol.-Proc. Kohlendioxyd, 0,658 Vol.-Proc. Sauerstoff und 7,775 Vol.-Proc. Stickstoff im gasförmigen Zustande in der Lösung. *Wr.*

Bruno Bardach. Ueber den Einfluſs einiger Medicamente auf die Analyse des Harns[1]). — Nach Kjeldahl läſst sich der Stickstoffgehalt eines salpeterhaltigen Harns nicht richtig bestimmen, da bei Zusatz von Schwefelsäure Stickstoffoxyde entweichen, dies gilt auch von der Jodlbaur-Förster'schen Modification des Kjeldahl'schen Verfahrens. Verfasser reducirte im Kjeldahlkolben mit Natronlauge und Aluminium, fing das entwickelte Ammoniak auf, behandelte den Rückstand nach Kjeldahl und erhielt durch Summirung der beiden Stickstoffwerthe die richtigen Zahlen. Bei Bestimmung des Harnstoffs nach Liebig wird bei Anwesenheit von Chlorammon im Harn zu viel Harnstoff gefunden. Die Harnsäurebestimmung nach Salkowski wird durch Lysidin und Piperazin nicht beeinflufst, auch nicht durch Jodkalium, wenn vorsichtig manipulirt wird. *Bl.*

H. Joulie. Bestimmung des Säuregehaltes des Harns[2]). — Verfasser titrirt den eventuell filtrirten Harn ohne Anwendung des Indicators mit einer Lösung von Zuckerkalk, welche auf $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure gestellt ist. Sobald Neutralität erreicht ist, trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Calciumphosphat. Da es aus medicinischen Gründen wünschenswerth ist, das Verhältnifs der Säuremenge zum Gesammtextract des Harns zu kennen, wird die auf das Liter gerechnete Säuremenge mit dem Factor $\frac{100}{D - 1000}$ multiplicirt (da man annähernd die um die Einheit verminderte Dichte der Concentration proportional setzen kann). *Bl.*

Huguet. Bestimmung der „ternären" Stoffe im Harn[3]). — Bei einer vollständigen Harnanalyse bleibt die Summe der ermittelten Substanzen erheblich zurück gegen das Gewicht des

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **36**, 776—784. — [2]) Compt. rend. **125**, 1129—1130. — [3]) Répert. Pharm. [3] **9**, 488; Ref: Chemikerzeit. **21**, Rep. 288.

Trockenextractes. Diese Differenz wird durch die Farbstoffe und derzeit nicht nach bestimmten Verfahren analysirbaren Substanzen, welche Verfasser als „ternäre“ Stoffe bezeichnet, bedingt. Verfasser schlägt vor, die Menge dieser Stoffe nach Ausfällung der Hauptmenge der stickstoffhaltigen Substanzen mittelst Quecksilberchlorid in ähnlicher Weise zu bestimmen, wie nach A. Lévy die organischen Körper im Trinkwasser ermittelt werden. Für die durch Sublimat nicht gefällten stickstoffhaltigen Körper wird eine Correctur angebracht; der in Lösung bleibende Harnstoff ist ohne Wirkung auf das Permanganat. Zuckerhaltige Harne können natürlich so nicht analysirt werden. *Bl.*

W. Marcuse. Ueber die Eisenchloridreaction zum Nachweis gewisser Stoffe im Harn[1]). — Um auf Salicylsäure im Harn zu prüfen, versetzt man den Harn mit Eisenchlorid, wodurch bei Anwesenheit von Salicylsäure eine rothe Färbung entsteht. Da jedoch auch andere Stoffe, z. B. Acetessigsäure, eine Rothfärbung mit Eisenchlorid erzeugen können, so schlägt Verfasser vor, nachdem die rothe Färbung entstanden ist, dieselbe durch einige Tropfen Salzsäure abzuschwächen und dann mit Aether ein- bis zweimal durchzuschütteln. Es mufs dann sofort die Rothfärbung verschwinden, der Harn mufs seine ursprüngliche Farbe wieder annehmen, ein Verhalten, das alle übrigen mit Eisenchlorid rothe Verbindungen liefernden Producte nicht zeigen. Bei starkem Salicylgehalt im Harn entsteht durch Eisenchlorid eine Blaufärbung, die zum Unterschied von gewissen Phenolen beim Verdünnen mit Wasser in Roth umschlägt. Um Antipyrin und Phenacetin, die beide gleichfalls mit Eisenchlorid eine Rothfärbung liefern, zu unterscheiden, bedient man sich zum Nachweis des Antipyrins der Lugol'schen Lösung, nachdem man vorher das Eiweifs entfernt hat. Durch Zusatz eines Tropfens einer Säure kann diese Reaction in ihrer Empfindlichkeit wesentlich gesteigert werden. Auch Phloridzin, das Diabetes hervorrufende Glycosid, giebt mit Eisenchlorid Rothfärbung. *Tr.*

Adolf Jolles. Beiträge zur quantitativen Bestimmung des Eisens im Harn[2]). — Auf dem titrimetrischen Wege kann das Eisen im Harn nach der Methode von Hamburger, die von Jolles und Kosmatsch verbessert wurde, bestimmt werden. Die Harnasche wird mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Zinn reducirt und mit Kaliumpermanganat titrirt.

---

[1]) Pharm. Centr.-H. **38**, 181—182. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **36**, 149—158.

Für die gewichtsanalytischen Bestimmungen empfiehlt Jolles die von v. Knorre[1]) angegebene Nitroso-β-naphtol-Methode, welche Jolles etwas verbessert. *Wr.*

V. Kulisch. Nachweis von Chloralhydrat im Harn[2]). — Die nach Einnehmen von Chloralhydrat im Harn befindliche Urochloralsäure spaltet sich beim Erwärmen mit Säuren nach der Gleichung $C_8H_{11}Cl_3O_7 + H_2O = C_2H_3Cl_3O + C_6H_{10}O_7$ in Trichloräthylalkohol und Glycuronsäure. Letztere geht beim Destilliren mit Säuren in Furfurol über. Der auf ein kleines Volumen gebrachte Harn wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, dreimal mit Aetheralkohol ausgeschüttelt, das Extract wird mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,06 destillirt und das Destillat mittelst Papierstreifen, die mit einer Lösung von Xylidin in Essigsäure getränkt wurden, auf Furfurol geprüft. *Bl.*

Max Mosse. Die Aetherschwefelsäure im Harn unter dem Einflufs einiger Arzneimittel[3]). — Die Menge der im Harn auftretenden Aetherschwefelsäuren kann als Mafs der vorkommenden Fäulnifsprocesse im Darm dienen. Verschiedene Arzneimittel können mit verschiedener Intensität diese Fäulnifsprocesse unterdrücken. Nach den Versuchen Baumann's und seiner Schüler verschwinden die Aetherschwefelsäuren nach der Einnahme von Calomel nicht wegen seiner antiseptischen Wirkung, sondern in Folge der Entleerung des Darmes. Mosse hat bewiesen, dafs *Dermatol* keinen Einflufs auf die Menge der ausgeschiedenen Aetherschwefelsäuren hat, dasselbe hat er in Bezug auf *Tannigen* gefunden, dagegen schien das Tannalbin eine Vermehrung der Aetherschwefelsäuren zu bedingen. *Alkohol* übte keinen Einflufs in dieser Richtung. *Chlorsilber* und *Argonin* haben ebenfalls keinen sichtbaren Einflufs gehabt. *Wr.*

A. Mallat. Notes sur les urines acétoniques[4]). — Verfasser hat früher mit Cornillon[5]) dargethan, dafs Eisenchlorid ein unsicheres Reagens zum Nachweis von Aceton im Harn ist. Er bestätigt jetzt seine damaligen Angaben mit dem Hinzufügen, dafs Eisenchlorid Acetonharn überhaupt nicht roth färbt. Im normalen Harn finden sich stets Spuren von Aceton, die jedoch nach Gautier nicht mehr als 10 mg pro 24 Stunden betragen. *Mt.*

H. Martz. Volumetrische Bestimmung von Aceton im Harn[6]). — Verfasser wandelt das Aceton in Jodoform um und titrirt

---

[1]) Ber. **20**, 283. — [2]) Pharm. Post **30**, 303; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 173. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **23**, 160—174. — [4]) J. Pharm. Chim. **5**, 429—430. — [5]) Daselbst **8**, 496. — [6]) Pharm. Centr.-H. **38**, 403.

dieses. 50 ccm des Harns werden in einer kleinen Retorte mit 1 ccm Phosphorsäure destillirt, bis 20 ccm übergegangen sind. Alsdann nimmt man zwei Kolben von 250 ccm Inhalt und bringt in den einen 30 ccm Natronlauge (80 NaOH auf 1000), 5 ccm destillirtes Wasser und 25 ccm Jodlösung (25 g Jod + 50 g Jodkalium im Liter), in den anderen dieselben Substanzen in gleicher Menge, nur an Stelle von 5 ccm Wasser setzt man 5 ccm des Destillates. Nach 20 Minuten langer Einwirkung giebt man in jeden Kolben 30 ccm verdünnte Schwefelsäure. Bei ungenügender Jodlösung, was am Verschwinden der gelben Jodfarbe sich zu erkennen geben würde, mufs man die Jodmenge verdoppeln. Das Jod wird schliefslich unter Zusatz von Stärkelösung mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat zurücktitrirt. Die Differenz der verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung, multiplicirt mit 0,001214, giebt die Menge des Acetons. *Tr.*

A. Carpené. Neue Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Zuckers in diabetischen Harnen [1]). — Der, wenn alkalisch, zur Verjagung des Ammoniaks gekochte, wenn sauer, mit Kali neutralisirte Harn mit höchstens 0,2 g Zucker wird mit Bleiacetat gereinigt und filtrirt, das Filtrat wird mit 5 bis 6 g Glycerin und hierauf mit so viel 95proc. Alkohol versetzt, dafs die Flüssigkeit dann 85 Proc. enthält, von einer etwa entstehenden Ausscheidung abfiltrirt und mit Aetzbaryt versetzt, das durch das Glycerin in Lösung gehalten wird, während die Glycose als Baryumglycosat, $C_6H_{10}O_6Ba$ [nicht $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$], ausfällt, gesammelt, in Baryumsulfat übergeführt und als solches gewogen wird. *Bl.*

Frédéric Landolph. Optische Analyse des Harns. Zucker, dessen Drehvermögen nach dem Erhitzen zunimmt und solcher, dessen Drehvermögen abnimmt [Auszug] [2]). — Wirklich diabetischer Harn vergährt nach den Angaben des Verfassers auch bei niedriger Temperatur äufserst rasch. Das Reductionsvermögen des in ihm vorhandenen Zuckers soll doppelt so grofs sein als das des Traubenzuckers. Der wahre diabetische Harn dreht nach dem Kochen stärker als früher, die Zuckerbestimmung durch Vergährung giebt dasselbe Resultat wie die polaristrobometrische Probe, hingegen giebt die Kupferreductionsmethode viel zu hohe Werthe. Deshalb und aus noch anderen angeführten Gründen ist diese Methode zu verlassen. Neben dem erwähnten „thermo-

[1]) L'Orosi 20, 157—160; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 645. — [2]) Compt. rend. 125, 118—119.

optisch positiven" giebt es im Harn auch einen thermooptisch negativen Zucker, der sich im Uebrigen ähnlich verhält wie Traubenzucker, aber nach dem Kochen sein Reductionsvermögen theilweise, oft aber auch ganz verlieren soll. *Bl.*

Frédéric Landolph. Die Methoden der Bestimmung des diabetischen Zuckers [Auszug][1]). — Verfasser ergänzt seine obige Mittheilung dahin, dafs nur die polaristrobometrische Prüfung die wahre diabetische Zuckermenge angiebt, dafs mittelst Kupferreduction bis dreimal zu viel Zucker gefunden wird und dafs auch die Vergährung äufserst variable Zahlen liefert, je nachdem, wie lange man nach Beendigung der Gährung mit dem Ablesen der Kohlensäure wartet etc. etc. *Bl.*

Riegler. Bestimmung des Zuckers im Harn[2]). — Verfasser empfiehlt zur Ausführung einer im Vorjahr beschriebenen Zuckerbestimmungsmethode[3]) einen Apparat, der ohne Zeichnung nicht gut verständlich gemacht werden kann. *Bl.*

Goff. Bestimmung von Glycose im Harn mit Methylenblau[4]). — Um nach Angaben des Verfassers im Harn auf Glycose zu prüfen, werden zu 1 ccm verdünntem Harn (1 : 3) 5 bis 6 ccm einer mit einigen Tropfen Kalilauge versetzten Methylenblaulösung (1 : 5000) hinzugefügt. Bei Glycosegehalt wird der Harn sofort entfärbt oder bleibt blafsgelb, während normaler Harn die blaue Farbe nicht verändert. Die quantitative Bestimmung von Glycose im Harn kann man wie folgt ausführen. Man giebt 30 ccm Methylenblaulösung (1 : 5000) in eine Mohr'sche Bürette und bringt zu dieser Lösung 1 ccm 4,5 proc. Kalilauge. 1 ccm des 1 : 3 verdünnten Harns überschichtet man in einem Kölbchen mit etwas Xylol und stellt in kochendes Wasser. Alsdann läfst man vom Reagens tropfenweise zum Harn bis zur bleibenden Blaufärbung fliefsen. Das Xylol hat den Zweck, den Luftsauerstoff von dem entstehenden Methylenweifs fern zu halten. Der zu prüfende Harn darf nicht mehr als 0,3 Proc. Glycose enthalten. 1 ccm 0,1 proc. Glycoselösung verbraucht bis zur bleibenden Blaufärbung 6,5 ccm Methylenblaureagens. *Tr.*

P. Nolf. Ueber den Nachweis der Carbaminsäure[5]). — Der Nachweis in thierischen Flüssigkeiten geschieht nach Drechsel, indem dieselben mit Kalkmilch geschüttelt, mit Chlorcalcium und

---

[1]) Compt. rend. **125**, 612—613. — [2]) Apoth.-Zeitg. **12**, 168—169; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 774. — [3]) JB. f. 1896, S. 2271. — [4]) Rép. de Pharm. 1897, S. 250; Ref.: Pharm. Centr.-H. **38**, 706—707. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. **23**, 505—520.

krystallisirtem Calciumcarbonat versetzt, abgekühlt und in kaltem Alkohol filtrirt werden. Der hierdurch gefällte wasserlösliche, carbaminsaure Kalk wird mehrmals in Ammoniak gelöst, durch Alkohol gefällt und an der Eigenschaft erkannt, dafs die klare wässerige Lösung sehr rasch Calciumcarbonat abscheidet. Verfasser fand aufserdem, dafs auch die Krystallform des in der Kälte krystallisirten Calciumcarbaminates und der unter dem Mikroskop sichtbare Uebergang in amorphes Calciumcarbonat charakteristisch sind. Verfasser zeigt nun, dafs die Reactionen der Carbaminsäure immer dann eintreten, wenn Ammoniumcarbonat vorhanden ist, oder freie Kohlensäure neben Ammonsalzen und zwar darum, weil sie sich unter diesen Bedingungen bildet. Daher ist eine einwandfreie Methode kaum denkbar, zugleich verliert aber auch die Frage „Ist Carbaminsäure in einer physiologischen Flüssigkeit vorhanden oder nicht“ an Interesse, vielmehr scheint das Vorkommen von carbaminsaurem Ammon durch die allgemeinen Gesetze des chemischen Gleichgewichtes bestimmt zu sein, und eine specielle physiologische Herkunft ist sehr fraglich. Aus den bisher bekannten Versuchen läfst sich auf eine solche Herkunft nicht schliefsen. *Bl.*

Della Torre. Ueber ein neues klinisches Ureometer[1]). — Das von Bufalini construirte und vom Verfasser geprüfte Ureometer besteht aus einem 32 cm langen, 1 cm weiten, in $^1/_{10}$ ccm eingetheilten Rohr, dessen eines Ende verschlossen ist und das ungefähr in der Hälfte, entsprechend der Kalibrirung, 10 bis 15 ccm, mit einem seitlichen, nach unten, parallel dem Hauptrohr gerichteten dünnen Rohre verbunden ist. Bei der Handhabung des Ureometers füllt man dasselbe mit Quecksilber bis ungefähr zur Theilung 17, giebt in das seitliche Rohr 1 ccm Urin, in das Hauptrohr 8 ccm Natriumhypobromit, füllt dann beide Rohre mit Wasser und taucht, indem man mit den Fingern die Rohrenden verschliefst, dieselben unter Quecksilber. Nach sechs bis acht Stunden ist die Reaction vollendet, man bringt dann den Apparat unter Abschlufs der Oeffnungen in einen Cylinder mit Wasser, liest die Anzahl Cubikcentimeter Gas ab und berechnet den Harnstoff nach der folgenden Formel:

$$U = \frac{v.l(H - f)}{(1 + 0{,}003\,665\,t)\,760 \times 354{,}3},$$

wobei U = Harnstoff, $v.l$ = Volumen des Stickstoffs, H = Barometerstand, f = Tension des Wasserdampfes, t = Temperatur der

[1]) Ann. chim. farm. 25, 196—201.

Umgebung bedeutet. Zur Erleichterung ist dem Apparat, der von Zambelli in Turin geliefert wird, eine Tabelle zur Berechnung beigegeben. Die Resultate, nach diesem Verfahren ermittelt, fallen höher aus als nach der Methode von Esbach. *Tr.*

Adolf Jolles. Neues Ureometer für geringe Harnmengen [1]). — Für Aerzte ist es oft nothwendig, das specifische Gewicht von kleinen Harnmengen zu bestimmen. Jolles hat zu diesen Zwecken ein Aräometer construirt, dessen Scala nur für die Dichte von 1,000 bis 1,010 reicht. Oben auf der Aräometerspindel befindet sich ein wulstförmiger Ring, auf welchen Gewichte in der Form kleiner durchlöcherter Metallscheiben gelegt werden können. Jedes Gewicht drückt die Scala um zehn Theilstriche herunter, so dafs noch das spec. Gew. 1,045 gemessen werden kann. *Wr.*

Henri Moreigne. Allgemeine Betrachtungen über Ureometer [2]). — Da die meisten der zu Harnstoffbestimmungen dienenden Apparate fehlerhaft sind, so sucht der Verfasser die theoretischen Bedingungen festzulegen, bei deren Einhaltung die Ureometer gute Resultate geben müssen. Neben leichter Handhabung und Einfachheit des Apparates mufs in erster Linie die Ablesbarkeit des entwickelten Gases bis auf 0,1 ccm genau sein. Am zweckmäfsigsten besteht der ganze Apparat aus Glas und ist, um Gasverluste zu vermeiden, nur mit einem Hahn versehen. Die Resultate sollen unabhängig sein von der Temperatur und dem Barometerstand zu Beginn und am Ende des Versuchs, und vor Allem soll kein Temperaturunterschied zwischen Gasentwickler und dem Gasometer bestehen. Die sogenannten Wasserureometer und der gröfste Theil derjenigen mit Quecksilber erfüllen diese Bedingungen. Da die Wasserureometer aber zu anderen Fehlern neigen, die der Verfasser früher in einer Broschüre beschrieben hat, so bleiben die Quecksilberureometer als die einzig brauchbaren Apparate übrig. Dieselben beanspruchen nur etwas viel Quecksilber. *Bru.*

Henri Moreigne. Allgemeine Betrachtungen über die Ureometer [3]). (Fortsetzung von dem vorhergehenden Referat.) — Der vom Verfasser beschriebene Apparat besteht vollständig aus Glas. Eine 14 bis 15 ccm fassende, in $^1/_{10}$ ccm eingetheilte Röhre, die zur Abmessung des angewandten Reagenses dient, steht durch einen Glashahn in Verbindung mit dem Gasentwickler. Letzterer

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **36**, 221—223. — [2]) J. Pharm. Chim. **5**, 321—325; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1069. — [3]) J. Pharm. Chim. **5**, 379—385; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1171.

ist wiederum durch ein gebogenes Rohr mit der Mefsröhre, die am oberen Ende eine 12 ccm fassende Ausbuchtung besitzt, verbunden. Die Ausbuchtung hat den Zweck, eine übermäfsige Länge des in $^1/_{10}$ ccm eingetheilten Mefsrohres zu vermeiden. *Bru.*

E. Riegler. Neue gasvolumetrische Bestimmung des Harnstoffs[1]). — Das durch Zersetzung des Harnstoffs durch Millon's Reagens gebildete Gas, gleiche Volumina Stickstoff und Kohlendioxyd, wird aufgefangen. Hierzu dient ein Apparat, bestehend aus einem Probirrohr mit Hahntrichter und Gasentbindungsrohr, das mit einer Gasbürette und beweglicher Niveaukugel verbunden ist. Man verwendet 1 ccm Harn und 2 ccm Reagens. Eine Tabelle für verschiedene Beobachtungstemperaturen dient zu klinischen Zwecken, für genaue Analyse empfiehlt Verfasser Vanino's Tabelle. *Bl.*

H. Thoms. Ueber Harnstoffbestimmung mittelst Formaldehyd[2]). — Der bei Einwirkung von Harnstoff auf Formaldehyd sich bildende Körper ist nach Goldschmidt[3]) möglicher Weise für die Harnstoffbestimmung geeignet. Koebner, der diesen Vorschlag auf Veranlassung des Verfassers prüfte, fand die Löslichkeit des Productes in Wasser von 15° zwar nur 1 : 166000, doch verläuft die Abscheidung nicht quantitativ; eine Methode zur Harnstoffbestimmung läfst sich nicht darauf gründen. Die Elementaranalyse des Condensationsproductes, dessen Eigenschaften mit den Angaben von Goldschmidt und von Hölzer und Lüdy stimmen, lieferte Zahlen, die für die Formel der letzteren Autoren und gegen die Goldschmidt'sche sprechen. Da Säuren in die Componenten spalten, dürfte die Verbindung keine cyklische, sondern Methylenharnstoff (Tollens-Hölzer) sein. Semicarbazid reagirt in gleicher Weise auf Formaldehyd wie Harnstoff. *Bl.*

Carl Goldschmidt. Zur Harnstoffbestimmung mittelst Formaldehyd[4]). — Gegenüber H. Thoms (siehe unten) hält Verfasser die von ihm gefundene Zusammensetzung des Condensationsproductes von Harnstoff und Formaldehyd aufrecht. *Bl.*

E. H. Bartley. Rasche Bestimmung der Harnsäure im Urin[5]). — Zu 50 ccm bezw. 100 ccm Harn werden 5 ccm Magnesiamixtur und 10 ccm Ammoniaklösung zugesetzt und zu der am Wasserbade erhitzten Mischung $^1/_{50}$-Normal-Silberlösung zugetropft, bis eine Probe, die mittelst eines unten mit Filtertuch

---

[1]) Pharm. Centr.-H. **38**, 579—580; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 814. — [2]) Ber. deutsch. pharm. Ges. **7**, 161—168; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 144—145 — [3]) JB. f. 1896, S. 910. — [4]) Chemikerzeit. **21**, 586. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 649—656.

verbundenen Röhrchens gezogen wird, auf einer weifsen Unterlage mit Schwefelalkali einen braunen Ring erzeugt. In der Hitze fallen mit der Silberlösung nur Harnsäure, aber keine Xanthinbasen, so dafs das Verfahren sehr genau ist. Für je 50 ccm Harn ist $^1/_2$ ccm der verbrauchten Silberlösung abzurechnen. 1 ccm Silberlösung = 0,00336 g Harnsäure. In der Kälte ist der Verbrauch an Silberlösung, da auch Xanthinbasen fallen, gröfser, doch ist das Arbeiten in der Kälte für klinische Zwecke genügend genau. Der Abhandlung ist eine kritische Uebersicht der zahlreichen existirenden Methoden vorangestellt. *Bl.*

Otto Folin. Eine Vereinfachung der Hopkins'schen Methode zur Bestimmung der Harnsäure im Harn[1]). — Die Hopkinssche[2]) Methode besteht in der Ausfällung der Harnsäure durch Sättigen des Harns mit Salmiak, Chlorfreiwaschen des gefällten Ammonurates und Titriren mit Permanganat in warmer schwefelsaurer Lösung. Verfasser zeigt, dafs die Ausfällung nicht so sehr auf der aussalzenden Wirkung des Salmiaks, als auf der Unlöslichkeit des Ammoniumurates beruht, dafs zur Fällung Sättigen unnöthig ist, vielmehr relativ geringe Mengen genügen, dafs das Chlorammon vortheilhaft durch Ammoncarbonat, Acetat und Sulfat ersetzt werden kann, und kommt schliefslich zu folgender Vereinfachung der Hopkins'schen Methode. Zu 100 ccm Harn werden bis zu 10 g Ammonsulfat gegeben, die Fällung wird nach zwei Stunden filtrirt, mit 10 proc. Ammonsulfatlösung gewaschen, das Urat wird durch heifses Wasser gelöst und nach Zusatz von Schwefelsäure mit Permanganat titrirt. 1 mg Harnsäure wird als Correctur zugezählt. Verfasser überzeugte sich, dafs Xanthinbasen (mit etwaiger Ausnahme des Guanins) nicht mit in den Niederschlag durch Ammonsulfat eingehen. *Bl.*

F. W. Tunicliffe u. Otto Rosenheim. Eine neue Methode der quantitativen Harnsäurebestimmung auf volumetrischem Wege[3]). — Piperidin bildet mit Harnsäure das wasserlösliche Salz $C_5H_4N_4O_3 . C_5H_{11}N$, das auf Phenolphtaleïn neutral reagirt, so dafs beim Titriren aufgeschlämmter Harnsäure gleichzeig klare Lösung und Farbenumschlag erfolgt. Benutzt wird eine $^1/_{20}$-Normal-Piperidinlösung = 0,00425 g Piperidin = 0,0084 g Harnsäure im Liter; es wird kochend titrirt. Aus Harn wird die Harnsäure zunächst nach Ludwig-Salkowski, oder besser nach Hopkins abgeschieden,

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **24**, 224—245. — [2]) J. of Pathology and Bacteriology, Juni 1893. — [3]) Centr. f. Physiol. **11**, 434—437; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 987.

auf kleinem Filter mit wenig Wasser ausgewaschen und in ein Kölbchen gespritzt, dann wie oben titrirt. Es werden 0,2 mg Harnsäure verloren. *Bl.*

E. Riegler. Eine neue Reaction auf Harnsäure[1]). — Diazoparanitranilin reagirt auf Harnsäure unter charakteristischen Farbenerscheinungen, die anfangs gelbröthliche Flüssigkeit wird blau oder grün, dann gelbroth; hierauf zugetropfte concentrirte Schwefelsäure entfärbt und scheidet einen gelben, in Natronlauge löslichen Körper ab. Auch andere Substanzen des Harns, wie Guanin, Hippursäure, Xanthin, Indican werden durch das Reagens gefärbt, doch ohne das Auftreten des blauen Farbentons als Zwischenstadium. Eiweifskörper bei Gegenwart von Alkalien werden durch das Reagens roth gefärbt. Verfasser beschreibt eingehend die Herstellung dieses „Diazoreagens auf Harnsäure". *Bl.*

Hans Malfatti. Ueber die Krüger-Wulff'sche Methode der Alloxurkörperbestimmung[2]). — Verfasser vergleicht die Resultate der Fällung der Alloxurkörper als Kupferverbindungen mit jenen der früher gebrauchten Silberfällung. Um gleichzeitig die Harnsäuremenge der Versuchsurine zu erfahren, wurden nach der Vorschrift von Salkowski-Ludwig aus 200 ccm Harn die Harnsäure und Xanthinbasen durch ammoniakalische Silberlösung und Magnesiamixtur gefällt. Der Niederschlag wurde mit Kaliumsulfitlösung zersetzt, und die aus dem Filtrat durch Salzsäure ausgeschiedene Menge Harnsäure gesammelt und gewogen. Das stark salzsaure Filtrat enthält die in Salzsäure löslichen Xanthinkörper; in ihm wurde nach dem Eindampfen mit Magnesia bis zur Vertreibung alles vorhandenen Ammoniaks der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl ermittelt und als Xanthinstickstoff berechnet. Damit ist auch die Menge der Alloxurkörper gegeben und diese mufs mit dem Stickstoffgehalt, der nach Krüger-Wulff gefunden wurde, übereinstimmen. 35 Vergleichsbestimmungen ergaben als Mittelwerth der Abweichung zu Gunsten der Krüger-Wulff'schen Methode 0,37 mg Stickstoff auf 100 ccm Harn. Auf Grund seiner Bestimmungen gelangt Verfasser zu dem Resultat, dafs die Zulässigkeit der Methode abhängig ist von dem Salzgehalt des Urins und es empfiehlt sich deshalb, concentrirten Urin zu verdünnen. Verfasser bemerkt, auf die von Laquer angeregte Frage eingehend, dafs eine vermehrte Alloxurkörper-

---

[1]) Wien. med. Blätter 1897, S. 431; Pharm. Centr.-H. **38**, 533; Ref.: Russ. Zeitschr. Pharm. **36**, 460—461. — [2]) Centr. inn. Med. **18**, 1—6; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 521—522.

bildung und Ausscheidung ohne gleichzeitige Vermehrung der P_2O_5-Ausscheidung ganz sicher nicht auf vermehrten Nucleïnzerfall zurückzuführen sei. *Bru.*

E. Salkowski. Ueber die Krüger-Wulff'sche Methode zur Bestimmung der Alloxurkörper im Harn[1]). — Aus den Filtraten der nach Salkowski'schem Verfahren ausgeführten Silberfällung eines Harns durch das Krüger-Wulff'sche Fällungsmittel waren nur noch so geringe Spuren von Alloxurbasen zu erhalten, dafs es bei den Bestimmungen nicht in Betracht kommen kann. Der Krüger-Wulff'sche Niederschlag enthält noch andere stickstoffhaltige Körper, welche nicht zur Reihe der Alloxurbasen gehören. *Wr.*

Huppert. Ueber die Bestimmung der Xanthinbasen im Harn nach Krüger und Wulff[2]). — Nach dem Krüger-Wulff'schen Verfahren werden nicht nur Xanthinbasen, sondern auch Eiweifs, Rhodan und vielleicht noch andere Stoffe durch Kupferoxydulsalze gefällt, deshalb giebt dieses Verfahren stets zu hohe Werthe. *Wr.*

Rob. Flatow und Alb. Reitzenstein. Die Xanthinbasenbestimmung im Harn[3]). — Durch Vergleichung der Methoden von Krüger-Wulff und von Salkowski kommen Verfasser zu den Schlüssen, dafs die erstere Methode etwa das Siebenfache an Xanthinbasen giebt und dafs sich die viel zu hohen Werthe nicht durch einen constanten Fehler auf die wirklichen zurückführen lassen. Die Resultate stehen mit den Angaben von Malfatti[4]) in strictem Gegensatz, den Verfasser nicht erklären können. *Bl.*

Robert Arnstein. Ueber die Bestimmung der Xanthinbasen im Harn[5]). — Zur Ermittelung der Xanthinbasen aus ihrem Stickstoffgehalt werden einerseits die gesammten Alloxurkörper, andererseits die Harnsäure für sich bestimmt; da die Differenz nicht sehr grofs ist (ca. 85 Proc. des gefundenen Stickstoffs stammen von der Harnsäure), prüft Verfasser die Genauigkeit der Methoden zur Bestimmung des Alloxurstickstoffs nach. Es kommen nur zwei Methoden in Betracht, die von Camerer und die von Huppert modificirte Haykraft'sche. Verfasser fand zunächst, dafs nach Camerer etwa $^1/_2$ mg Stickstoff in 100 ccm Harn weniger gefunden wird, als nach Haykraft, und untersucht, inwieweit Rhodansalze und Eiweifskörper störend wirken können. Bei

[1]) Deutsche med. Wochenschr. **23**, 213; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1076—1077. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **22**, 556—560. — [3]) Deutsche med. Wochenschr. **23**, 354—357; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 145—146. — [4]) Dieser JB., S. 1016. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. **23**, 417—430.

beiden Methoden üben Rhodansalze in weit gröfserer Menge, als im Harn natürlich vorkommend, absichtlich zugesetzt, keinen Einflufs, hingegen zeigt sich, dafs dem Harn zugesetztes Blutserum von bekanntem Eiweifsgehalt das Resultat nach Camerer sehr wenig, das nach Haykraft sehr stark beeinflufst. Der Grund ist, dafs nach Camerer beim Ausfällen der Phosphate mit Magnesiamischung schon ein beträchtlicher Theil des Eiweifses entfernt wird. Da nach Haykraft auch aus sehr eiweifsarmen Harnen etwas Eiweifs mitgefällt wird, ist die andere Methode vorzuziehen. Zur Bestimmung der Alloxurkörper nach Camerer müssen blofs sehr eiweifsreiche Harne von diesem befreit werden; Verfasser beschreibt detaillirt, wie gearbeitet werden mufs, um genaue Resultate zu erzielen. Er untersucht noch den Einflufs des Stehenlassens der zur Fällung der Phosphate mit Magnesiamischung versetzten Flüssigkeit vor dem Filtriren und zeigt, dafs zur Vermeidung von Harnsäureverlust am besten gleich filtrirt wird, doch ist kurzes Stehen unbedenklich. *Bl.*

E. Riegler. β-Naphtalinsulfosäure als Reagens auf Eiweifs, Albumosen und Peptone[1]). — Zu 5 bis 6 ccm filtrirtem Harn etc. wurden 20 bis 30 Tropfen Reagens, 1 : 20 gelöst, zugesetzt. 1 Thl. Albumin in 40 000 Thln. Wasser giebt eine deutliche Trübung, die beim Erwärmen bestehen bleibt, während die Trübungen von Albumosen und Peptonen hierbei verschwinden, um beim Abkühlen wieder zu erscheinen. *Bl.*

Th. Bogomolow u. N. Wassilieff. Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Peptons im Harn[2]). — Eine Lösung des Peptons in Trichloressigsäure zeigt bei Gegenwart von Kupfersulfat und Natronlauge die Rosafärbung deutlich, welche für Pepton charakteristisch ist. — Fällt man aus Harn alle Eiweifskörper aufser Pepton nach dem Verfahren von Devota und fügt zu dem Filtrat krystallisirte Salicylsulfonsäure, so entsteht bei Gegenwart von Pepton ein Niederschlag, der sich auf Zusatz von Wasser sofort löst. — Pepton läfst sich aus einer concentrirten Lösung von Ammonsulfat auch durch Zusatz von Trichloressigsäure und Resorcin fällen. *v. Lb.*

Adolf Jolles. Ueber das Auftreten und den Nachweis von Nucleohiston im Harn[3]). — Nucleohiston wurde bisher noch nie im Harn beobachtet. Jolles hat in einem pseudoleukämischen Harn mit Essigsäure einen voluminösen Niederschlag erhalten,

---

[1]) Pharm. Centr.-H. **38**, 379; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 173. — [2]) Chem. Centr. **68**, I, 441. — [3]) Ber. **30**, 172—174.

der phosphorhaltig war, aber aus dem Harn mit schwefelsaurer Magnesia nicht gefällt werden konnte. Sein Phosphorgehalt ist = 3,14 Proc. Das aus diesen Substanzen durch Einwirkung von Salzsäure erhaltene Spaltungsproduct erwies sich als Histon, demnach enthielt der untersuchte Harn das Nucleohiston. *Wr.*

Hugo Schiff. Ueber die Biuretreaction des Albumins[1]). — Wenn man nach Schiff's Vorschrift[2]) mit salpetriger Säure auf das Albumin wirkt, so spaltet sich etwa ein Sechzehntel des Gesammtstickstoffs ab und das erhaltene „Desamidoalbumin" giebt die Biuretreaction entweder nicht mehr, oder nur noch sehr schwach. Für die Entstehung der Biuretreaction ist nothwendig das Vorhandensein von solchen Structurverhältnissen, welche sich auf folgende Grundformen reduciren: 1. *Biuret*:

$$HN<\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{matrix},$$

und einige Derivate; 2. *Malonamid*, $CH_2(CO.NH_2)_2$, und die Derivate, in welchen der Wasserstoff der CH_2-Gruppe ganz oder theilweise substituirt ist; 3. *Oxamid*, $(CO.NH_2)_2$, und Verbindungen, in welche die Oxamidkette $(-NH.C_2O_2NH_2)$ als endständige Gruppe eintritt. In diesen Verbindungen kann das Carbonyl CO durch CS, CNH, theilweise auch wohl durch CH_2 vertreten sein. *Wr.*

Richard Stein. L'acide sulfo-salicylique comme réactif pour le recherche de l'albumine dans les urines[3]). — Salicylsulfosäure fällt alle Proteïnstoffe, selbst noch bei nur $^1/_{50000}$ Menge. Zur Prüfung des Harns werden einige Krystalle Salicylsulfosäure mit filtrirtem Harn geschüttelt; dabei tritt je nach der Menge des vorhandenen Albumins eine Opalescenz oder ein flockiger Niederschlag auf, welcher letztere im Ueberschufs der Sulfosalicylsäure nicht löslich ist. Der bei Gegenwart von Peptonen und Propeptonen (Albumosen) entstehende Niederschlag löst sich beim Erhitzen und fällt beim Erkalten wieder aus, während der mit Albumin entstehende Niederschlag durch Erhitzen nicht gelöst wird. Mucin und Nucleoalbumin sind nur in so minimaler Menge in normalem Harn vorhanden, dafs sie keine Opalescenz geben, letztere tritt nur bei katarrhalischen Störungen ein. *Hf.*

M. Jaffé. Zur Kenntnifs der durch Phenylhydrazin fällbaren Harnbestandtheile[4]). — Jaffé hat aus dem Hundeharn nach eiweifsreicher Kost mit Phenylhydrazin eine Harnstoffverbindung

---

[1]) Chemikerzeit. **21**, 55—56. — [2]) JB. f. 1896, S. 934. — [3]) J. Pharm. Chim. **6**, 541—542. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. **22**, 532—537.

desselben erhalten. Die farblosen sechsseitigen Blättchen schmelzen bei 172°, sind in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton schwer löslich. Bei der Verbrennung ergaben sie: C — 55,8 Proc., H — 6,26 Proc., N — 28,09 Proc. Allen ihren Eigenschaften nach hat sich diese Substanz als identisch mit dem Phenylsemicarbazid erwiesen. *Wr.*

E. Lépinois. Recherche de l'urobiline et des pigments biliaires[1]). — Zu einer bestimmten Menge (20 ccm) wird eine entsprechende Menge Chlorzinklösung (5 ccm), welche gerade genügend Salzsäure enthält, um eine klare Lösung zu erhalten, gegeben, darauf so viel Ammoniak (3 bis 4 ccm) hinzugefügt, dafs der Niederschlag sich nicht löst. Darauf wird filtrirt. Ist in dem Filtrat Urobilin vorhanden, so fluorescirt dasselbe und giebt aufserdem ein Urobilinspectrum. Die Gallenfarbstoffe befinden sich mit dem Zinkoxyd in dem auf dem Filter zurückgebliebenen Niederschlage; letzterer wird in Wasser unter Zusatz von Essigsäure gelöst und diese Lösung nach Gmelin mit salpetriger Säure geprüft. *Hf.*

G. Leo. Modification des Verfahrens zum Nachweis von Urobilin im Harn[2]). — Circa 200 ccm werden mit basischem Bleiacetat gefällt, das Filtrat kann zur Prüfung auf Uroxanthin dienen. Der Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und auf dem Filter mit 10 ccm alkoholischem Ammoniak aufgenommen. Die concentrirte Lösung giebt mit ammoniakalischer Chlorzinklösung die grüne Fluorescenz des Urobilins. Sehr vorsichtig zugesetzte concentrirte Schwefelsäure giebt eine in Amylalkohol übergehende Rothfärbung. *Bl.*

Zakariás Donogány. Die Darstellung des Hämochromogens als Blutreaction mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Blut im Harn[3]). — Zu 10 ccm Harn werden 1 ccm Schwefelammonium und ebenso viel Pyridin hinzugefügt. Die Reduction findet momentan statt und die Flüssigkeit nimmt je nach dem Blutgehalt eine mehr oder minder intensiv orangerothe Farbe an. Zum Nachweis des Blutes im Erbrochenen, Sputum und Koth wird die Substanz in 20proc. Natronlauge gelöst und Pyridin oder eventuell Schwefelammonium hinzugesetzt. Der spectroskopische Nachweis des Hämochromogens ist zu empfehlen. *Wr.*

Amann. Bestimmung des Indicans im Harn[4]). — Verfasser

---

[1]) J. Pharm. Chim. **6**, 389—390. — [2]) Boll. chim. pharm. **36**, 69—70; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 440. — [3]) Chemikerzeit. **21**, Rep. 133. — [4]) Répert. Pharm. [3] **9**, 437; Ref.: Russ. Zeitschr. Pharm. **36**, 649; Chemikerzeit. **21**, Rep. 257.

bewirkt die Oxydation zu Indigo mittelst Natriumpersulfatlösung und nimmt jenes wie gewöhnlich in Chloroform auf. Der Vortheil besteht in gröfserer Empfindlichkeit der Reaction und darin, dafs Eiweifskörper aus Eiweifs enthaltenden Harnen nicht vorher entfernt werden müssen, wie dies bei Benutzung von Hypochlorit als Oxydationsmitel nöthig ist. *Bl.*

Proksch. Rhabarber-Nachweis im Harn[1]). — Nach Rhabarbergenufs zeigt der Harn reducirende Eigenschaften wie Glycose. Ein derartiger Harn giebt nach Proksch folgende Reactionen: 1. Schüttelt man den mit Salzsäure versetzten Harn mit Xylol, hebt die obere Schicht ab und fügt vorsichtig Kalilauge hinzu, so entsteht an der Berührungsfläche nach fünf bis zehn Minuten eine rothe Zone. 2. Schüttelt man Harn, der mit Salzsäure versetzt ist, mit Chloroform, hebt die obere Schicht ab und fügt Kalilauge hinzu, so entsteht an der Berührungsfläche eine violette Zone. 3. Wird in analoger Weise der Harn wie in 2. behandelt, nur an Stelle von Salzsäure mit Schwefelsäure vorher angesäuert, so ist die Zone rosenroth. 4. Wird Harn, der mit Sulfanilsäure versetzt ist, mit Xylol geschüttelt, so färbt sich die untere Schicht rothweinähnlich, die Xylolschicht rosenroth. *Tr.*

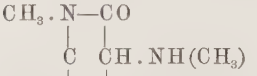
Harnsäure, Purine.

E. Fischer. Neue Synthese der Harnsäure, des Hydroxycaffeïns und des Aminodioxypurins[2]). — L. Ach u. Fischer haben die Pseudoharnsäuren durch Schmelzen mit Oxalsäure in die entsprechenden Harnsäuren verwandelt. Einfacher läfst es sich durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren bewerkstelligen. Die Methode scheint bei allen der Pseudoharnsäure ähnlichen Substanzen anwendbar zu sein. Feingepulverte Pseudoharnsäure löst sich in der 500fachen Menge 20 proc. Salzsäure beim Kochen auf. Nach dem Einengen der Flüssigkeit krystallisirt Harnsäure aus. *1-3-Dimethylharnsäure* entsteht aus Dimethylpseudoharnsäure. — *7-Methylharnsäure* und *3-7-Dimethylharnsäure.* Das Alloxan wird mit Methylamin nach Liebig und Wöhler zu Monomethyluramil combinirt, das letztere wird mit Kaliumcyanat behandelt und aus dem Reactionsgemisch wird *Monomethylpseudoharnsäure* isolirt. Sie ist in heifsem Wasser leichter löslich wie Pseudoharnsäure.

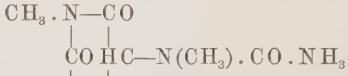
---

[1]) Bull. d. Pharm. 1897, S. 142; Ref.: Pharm. Centr.-H. 38, 403. — [2]) Ber. **30**, 559—573.

Die Entstehung der 7-Methylharnsäure nach der allgemeinen Reaction geht sehr leicht von statten. Das Bleisalz dieser Säure wurde mit der gleichen Menge Jodmethyl und Aether zwölf Stunden auf 170 bis 175° erhitzt, das gelbe Product wurde im Wasser entbleit, und aus dem Filtrate schied sich freie 3-7-Dimethylharnsäure aus. — Dasselbe Verfahren, welches die Synthese der 7-Methylharnsäure ermöglichte, liefs sich auch auf das Dimethylalloxan anwenden und führte dann über das Trimethyluramil und die Trimethylpseudoharnsäure zum Hydroxycaffeïn:



1-3-7-Trimethyluramil



1-3-7-Trimethylpseudoharnsäure.

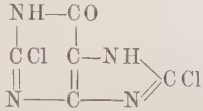
Die Bildung des Hydroxycaffeïns, wie auch der 7-Methylharnsäure erfolgt auch bei Abwesenheit von Mineralsäure, nur erfordert sie viel längeres Erhitzen. — Durch Methylirung in wässerig alkalischer Lösung läfst sich das Hydroxycaffeïn in Tetramethylharnsäure verwandeln. Dasselbe Verfahren erlaubt Harnsäure in Mono-, Di-, Tri- und Tetra-Methylverbindungen zu überführen. Neben der Tetramethylharnsäure entsteht das Methoxycaffeïn, welches bei 175° schmilzt. — Analog den Harnsäuren entsteht aus der Imidopseudoharnsäure das *2-Amino-6-8-dioxypurin.* Es zersetzt sich beim Erhitzen über 380° ohne zu schmelzen, löst sich sehr schwer in Wasser. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Silbernitrat erzeugt schwarze Fällung. Es wurde auch auf eine andere Weise dargestellt. Feingepulvertes Bromguanin wurde mit der 20 fachen Menge Salzsäure im geschlossenen Rohr zunächst auf 130°, dann 96 Stunden auf 100° erhitzt. Das 2-Amino-6-8-dioxypurin schied sich als krystallinische Masse aus.

Wr.

Emil Fischer. Synthese des Hypoxanthins, Xanthins, Adenins und Guanins [1]). — Im *Trichlorpurin* ist die Haftenergie der drei Chloratome eine andere, als bei den früher vom Verfasser studirten Methyltrichlorpurinen. Im Trichlorpurin ist gerade das in der Stellung 8 befindliche Halogen, welches bei den Methylderivaten durch die Einwirkung von Basen leicht entfernt wird, gegen Basenwirkung besonders beständig, so dafs man die beiden anderen Chloratome beliebig durch Sauerstoff oder Amid und dann nachträglich das in Stellung 8 befindliche Halogen durch

[1]) Ber. **30**, 2226—2254.

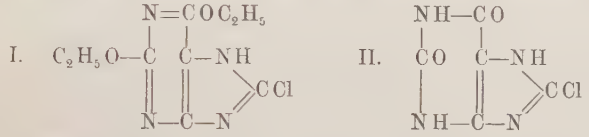
Wasserstoff ersetzen und damit zu zahlreichen, der *Xanthinreihe* angehörenden Stoffen gelangen kann. — *Verwandlung des Trichlorpurins in Hypoxanthin.* Die Alkalisalze des Trichlorpurins sind gegen kalte Alkalilauge beständig, erst bei längerem Erhitzen der alkalischen Lösung findet Abspaltung von Chlor und zwar fast ausschliefslich aus Stellung 6 statt, so dafs also *6-Oxy-2-8-dichlorpurin* oder *Dichlorhypoxanthin*



entsteht. Zur Darstellung des letzteren werden 10 g trockenes Trichlorpurin mit 140 ccm Normal-Kalilauge drei Stunden auf 100° erwärmt. Die schwach rosa gefärbte Flüssigkeit scheidet beim Uebersättigen mit Salzsäure das Product in feinen, röthlichgelb gefärbten Nadeln ab in einer Ausbeute von etwa 80 Proc. des Ausgangsmaterials. Zur Reinigung wird das Kaliumsalz dargestellt, und seine durch Thierkohle entfärbte Lösung wieder mit Salzsäure zersetzt. Das Dichlorhypoxanthin krystallisirt jetzt in farblosen Nadeln, welche bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $C_5H_2Cl_2ON_4$ zeigen. Ueber 350° erhitzt, bräunt sich die Substanz. Sie löst sich in etwa 100 Thln. kochenden Wassers und krystallisirt daraus in der Kälte langsam in Nadeln. Die Lösung reagirt sauer und zersetzt Carbonate. In Alkohol löst sich die Substanz weit leichter. Das leicht lösliche *Ammonsalz* wird beim Kochen der Lösung schwer zerlegt. Das *Barytsalz* krystallisirt in feinen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln. Das *Silbersalz* fällt als farbloser, amorpher, in überschüssigem Ammoniak schwer löslicher Niederschlag. Warme Salzsäure löst das Dichlorhypoxanthin schwer, Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 ziemlich leicht. Beim Kochen wirkt letztere langsam oxydirend und nach dem Verdampfen liefert der Rückstand die Murexidreaction. — Behufs Ueberführung in das *Hypoxanthin* wird die rohe Dichlorverbindung mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 unter Zusatz gepulverten Jodphosphoniums eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei man, wenn nöthig, die zusammengeballte Masse zerkleinert. Schliefslich wird zur Entfernung einer ungelösten Jodverbindung mit Jodphosphonium erwärmt. Aus der farblosen Flüssigkeit krystallisirt das Jodhydrat des Hypoxanthins, es wird aber das Ganze zur Trockne gebracht, mit warmem Wasser aufgenommen, mit Ammoniak versetzt und der Ueberschufs des letzteren verdampft. Das

beim Erkalten abgeschiedene Hypoxanthin wird unter Zugabe von Thierkohle aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Das synthetische Hypoxanthin löst sich in 69,5 Theilen siedenden Wassers, während Strecker für die Löslichkeit des natürlichen Hypoxanthins 1:78 angiebt. Wesentlicher ist die Differenz bei der Löslichkeit in kaltem Wasser. Strecker giebt sie zu 1:300 an. Verfasser fand am synthetischen Product bei 19° 1:1415 und bei 23° 1:1370, und bei einem aus Adenin gewonnenen nicht völlig reinen Präparate bei 19° 1:1330. Scherer, der Entdecker des Hypoxanthins, fand in der Kälte 1:1090, in der Wärme aber 1:180. Verfasser sieht sich aufser Stande, diese Differenzen zu erklären. Das synthetische Hypoxanthin liefert gleich der natürlichen Verbindung mit Silbernitrat einen farblosen, amorphen Niederschlag. Es ist in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat ungemein beständig und zeigt nach der Reduction mit Zink und Salzsäure auf Zusatz von Natronlauge eine Rothfärbung, wie sie Kossel beschrieben hat. — Die Identität von synthetischem und künstlichem Hypoxanthin ergiebt sich mit gröfserer Sicherheit aus dem Vergleich der aus beiden erhältlichen *Dimethylhypoxanthine*. Um das letztere synthetisch zu gewinnen, ging Verfasser vom *Dichlorhypoxanthin* aus. 2 g desselben wurden mit 19,8 ccm Normalkalilauge und 3 g Jodmethyl im geschlossenen Rohre zwei Stunden bei 80° geschüttelt. Die Reactionsflüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Natronlauge schwach übersättigt und der krystallinische Niederschlag aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Er hat bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_6N_4Cl_2O$ und ist *Dimethyldichlorhypoxanthin*. Die in Nadeln krystallisirende Substanz schmolz allmählich ohne Zersetzung zwischen 240 und 250°, nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 245 bis 255° (corr. 252 bis 263°), so dafs die Vermuthung naheliegt, dafs sie, wie das Methylirungsproduct des Trichlorpurins, ein Gemenge zweier Isomeren sei. Sie wurde direct der Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure und überschüssigem Jodphosphonium in der Kälte unterworfen, der Jodwasserstoff durch Abdampfen möglichst vollständig entfernt, die Lösung des Rückstandes mit reiner Natronlauge neutralisirt und abgedampft. Dabei krystallisirte eine Verbindung von *Dimethylhypoxanthin* mit *Jodnatrium*, $C_7H_8N_4O.NaJ + 3H_2O$, aus, welche, aus 80 proc. Alkohol umkrystallisirt, alle Eigenschaften zeigte, welche Krüger an der für das *eine* seiner Dimethylhypoxanthine charakteristischen Jodnatriumverbindung beobachtet hatte. Krüger hatte sein Hypoxanthin aus Adenin bereitet. Verfasser hat daher ein natürliches, aus Fleisch-

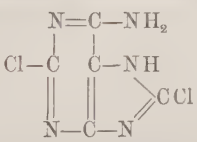
extract hergestelltes Hypoxanthin (von E. March) methylirt und dabei ebenfalls die Krüger'sche Jodverbindung erhalten. Der Schmelzpunkt des freien Dimethylxanthins wurde bei diesem und dem synthetischen Product übereinstimmend zu 251 bis 253° (corr.) gefunden. Ob das rohe Reductionsproduct des methylirten Dichlorhypoxanthins noch ein zweites Methylderivat enthält, wurde nicht untersucht und ist für die beabsichtigte Beweisführung irrelevant. Die *Synthese des Xanthins* gelingt aus dem Trichlorpurin durch Vermittelung des *2-6-Diäthoxy-8-chlorpurins* I., welches entweder direct durch Reduction mit Jodwasserstoff in Xanthin oder durch Salzsäure in *Chlorxanthin* II. übergeführt werden kann, das seinerseits bei der Reduction Xanthin liefert.



Wird das Trichlorpurin (4 g) in warmem Alkohol (20 ccm) gelöst, gekühlt und rasch mit einer kalten Lösung von Natrium (1,2 g) in Alkohol (30 ccm) versetzt, so entsteht eine klare, schwach gelbe Flüssigkeit, welche bald unter schwacher Selbsterwärmung Chlornatrium abscheidet. Wird nach dreistündigem Stehen mit dem gleichen Volumen Wasser zersetzt, mit Essigsäure übersättigt und der Alkohol im Vacuum abdestillirt, so scheiden sich lange biegsame Nadeln von *6-Aethoxy-2-8-dichlorpurin*, $C_7H_6Cl_2N_4O$, ab, während etwa unveränderter Trichlorkörper als durch Essigsäure nicht zersetzliche Natriumverbindung gelöst bleibt. Das aus Benzol umkrystallisirte Product sintert gegen 190° und schmilzt vollständig bei 203 bis 204° (corr.) unter Zersetzung. Es ist in heifsem Alkohol und Aceton sehr leicht, in heifsem Wasser schwer löslich. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Jodphosphonium wird es glatt in *Hypoxanthin* verwandelt. Durch Erhitzen mit überschüssigem Natriumäthylat auf 100° geht es in *2-6-Diäthoxy-8-chlorpurin*, $C_9H_{11}N_4ClO_2$, über, welches direct aus Trichlorpurin gewonnen wird, wenn man 10 g desselben mit einer concentrirten Lösung von 10 g Natrium in Alkohol drei Stunden auf 100° erhitzt. Der Alkohol wird auf dem Wasserbade weggedampft, worauf Essigsäure das Product als feine Nadeln abscheidet in einer Menge von etwa 80 Proc. des Trichlorpurins. Dasselbe ist mit einem Körper verunreinigt, der bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nicht Xanthin, sondern einen ammoniakalische Silberlösung reducirenden Stoff liefert. Die Entfernung der

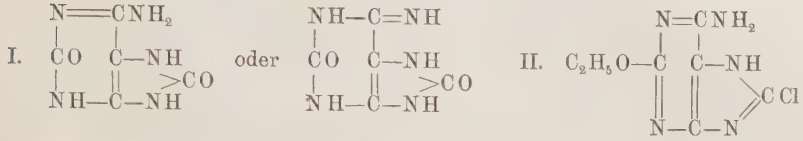
Verunreinigung gelingt durch einmaliges Umkrystallisiren aus 16 Thln. siedenden Acetons. Das Diäthoxychlorpurin schmilzt unscharf gegen 209° (corr.) unter Gasentwickelung, es ist in warmem Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich und braucht ungefähr 1000 Thle. kochendes Wasser zur Lösung. Alkalien, Ammoniak und Barytwasser nehmen es leicht auf. — Um das Diäthoxychlorpurin in *Xanthin* überzuführen, löst man es in der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 unter Zusatz von überschüssigem Jodphosphonium auf und schüttelt (bei kleineren Mengen) drei viertel Stunden lang bei Zimmertemperatur. Um das nunmehr gebildete, theilweise aber schon gespaltene Diäthoxypurin völlig zu zerlegen, wird auf dem Wasserbade erwärmt und aus dem entstehenden Krystallbrei der Jodwasserstoff abgedampft. Das zurückbleibende Jodhydrat wird mit Ammoniak zerlegt, das überschüssige Ammoniak weggedampft und das Xanthin filtrirt. Zur Reinigung wird dasselbe nochmals in warmem verdünntem Ammoniak gelöst und durch Wegkochen des Ammoniaks wieder abgeschieden. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Product zeigte alle Reactionen des natürlichen Xanthins, so auch die Murexidreaction mit Chlorwasser. Verfasser wendet sich in einer Anmerkung gegen die Bezeichnung des Nachweises des Xanthins durch Verwandlung in Murexid mit Chlorwasser und Salpetersäure als „Weidel's Reaction". Weidel hat die Reaction 1891 für das Hypoxanthin angegeben, 1882 wies aber Kossel nach, dafs sie dem reinen Hypoxanthin nicht, wohl aber dem Xanthin zukomme. Am Caffeïn war sie von Rochleder 1849 entdeckt worden, welcher die Base durch Chlor oder Kaliumchlorat und Salzsäure oder durch Königswasser oxydirte. In dieser Form hat Verfasser die Reaction auf das Xanthin übertragen und gleichzeitig mit Kossel die Verwandelbarkeit in Murexid als charakteristisches Merkmal des Xanthins angegeben. — *Chlorxanthin*, $C_5H_3ClN_4O_2$, wird aus dem 2-6-Diäthoxy-8-chlorpurin gewonnen durch Erwärmen mit der fünffachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 auf dem Wasserbade, wobei zuerst Lösung und dann Abscheidung des schwer löslichen Productes erfolgt. Zur Reinigung wird es ins Ammonsalz übergeführt und dieses aus verdünntem Ammoniak umkrystallisirt. Es liefert bei der Zersetzung der wässerigen Lösung mit Säuren das Chlorxanthin als farbloses, körniges, undeutlich krystallinisches Pulver. Dasselbe verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, ist in heifsem Wasser, Alkohol, kochender Salzsäure und Eisessig sehr schwer, in concentrirter Schwefelsäure ziemlich leicht löslich. Aus

letzterer Lösung wird es durch Wasser wieder gefällt. Aus der heifsen wässerigen Lösung scheiden sich langsam undeutlich krystallinische, kugelige oder knollige Aggregate ab. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, viel schwerer das Ammonsalz, in dessen Lösung Silbernitrat einen farblosen, amorphen Niederschlag erzeugt, der beim Kochen mit überschüssigem Silbernitrat sich schwärzt. Das Kalisalz krystallisirt aus überschüssiger Kalilauge in biegsamen Nadeln. Das Chlorxanthin liefert die Murexidreaction und wird von concentrirter Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium in Xanthin verwandelt. Bei Behandlung der alkalischen Lösung (2 g Chlorxanthin in 32,5 ccm Normalkalilauge) mit Jodmethyl (5 g) unter Schütteln bei 80° scheidet sich *Chlorcaffeïn* in Nadeln ab. Dem Product wird durch Behandlung mit sehr verdünnter, kalter Natronlauge eine beim Ansäuern wieder ausfallende Beimengung entzogen, welche gegen 300° ohne Gasentwickelung schmilzt. Das Chlorcaffeïn wurde aus heifsem Wasser umkrystallisirt und ergab sowohl für sich, als nach der Ueberführung in Aethoxy- und Hydroxycaffeïn und Caffeïn die richtigen Schmelzpunkte. — *Synthese des Adenins.* Aus dem Trichlorpurin kann auch durch Ammoniak das in Stellung 6 befindliche Chloratom herausgenommen werden, es entsteht dann *6-Amino-2-8-dichlorpurin*



oder *Dichloradenin.* Das reine trockene Trichlorpurin wird mit bei Zimmertemperatur gesättigtem Ammoniak sechs Stunden im geschlossenen Gefäfs auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich bei längerem Stehen das Ammonsalz des Productes ab. Die Lösung wird aber besser direct zur Trockne gebracht, wobei das Ammonsalz zerlegt wird und das Aminodichlorpurin als krystallinischer Rückstand bleibt, der mit warmem Wasser gewaschen und aus 200 Thln. siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt etwa 95 Proc. der Theorie. Die Verbindung bildet mikroskopische, meist sternförmig vereinigte Nadeln, die sich, über 300° erhitzt, allmählich braun färben, ohne zu schmelzen. Sie verlangt mehr als 2000 Thle. heifses Wasser zur Lösung, von heifsem Alkohol etwa 200 Thle., noch mehr von Aceton. Sie löst sich in sehr verdünnten Säuren schwierig, leichter in heifser 15 proc. Salzsäure oder 25 proc. Schwefelsäure oder Salpetersäure. Daraus krystallisiren, wenn nur kurze Zeit gekocht wurde, die

entsprechenden Salze, von denen das Nitrat am schönsten ist, aus. Bei längerem Kochen mit Säuren tritt Zersetzung ein. Kochende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 zerstört die Verbindung rasch. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in überschüssigem Alkali schwer löslich, sie krystallisiren in Nadeln. Auch warmes Barytwasser und Ammoniak löst das Aminodichlorpurin leicht auf. Das Ammonsalz zersetzt sich beim Kochen der Lösung. Wird die letztere mit einer ammoniakalischen Zinksalzlösung in der Wärme gemischt, so fällt eine krystallinische Zinkverbindung. Silbernitrat erzeugt einen in der Hitze beständigen amorphen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak schwer löst. Die warme salpetersaure Lösung des Aminodichlorpurins wird durch Silbernitrat undeutlich krystallinisch gefällt, in mehr heifser Salpetersäure löst sich der Niederschlag, bald aber scheidet sich Chlorsilber ab. — *Zur Umwandlung des Aminodichlorpurins in Adenin* wird es in die zehnfache Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 eingetragen. Unter gelinder Selbsterwärmung geht ein Theil in Lösung und es tritt Braunfärbung ein. Es wird daher gepulvertes Jodphosphonium zugesetzt und zwei Stunden geschüttelt. Dann hat sich jodwasserstoffsaures Adenin als Krystallmasse abgeschieden. Man erhitzt zum Kochen, wobei kein Jod auftreten darf. Beim Erkalten krystallisiren grofse farblose Prismen, welche auf Glaswolle filtrirt und mit wenig Jodwasserstoffsäure gewaschen werden können, sie sind wohl eine Verbindung von Adenin mit 2 Mol. Jodwasserstoff. Durch Wasser werden sie sofort trübe und geben eine stark saure Lösung, aus welcher die Base durch Ammoniak sofort als farblose krystallinische Masse gefällt wird. Die Ausbeute ist fast theoretisch, wenn die Mutterlaugen ebenfalls aufgearbeitet werden. Die Base wurde aus Wasser umkrystallisirt und analysirt. Ihr Sulfat besafs die von Kossel angegebene Zusammensetzung $(C_5H_5N_5)_2H_2SO_4 + 2H_2O$. Die Löslichkeit desselben bei 18° in Wasser wurde für trockenes Salz zu 1:156 gefunden, während Kossel 1:153 angiebt. Die synthetische Base wurde überdies mit einem Kossel'schen Präparate direct verglichen und in sämmtlichen Eigenschaften mit ihm übereinstimmend gefunden. Bei raschem Erhitzen im Capillarrohr und Paraffinbad tritt zwischen 360 bis 365° plötzliche Schmelzung und Gasentwickelung ein. — Statt durch Reduction, kann man dem Aminodichlorpurin das Chlor ganz oder theilweise auch durch Erhitzen mit Salzsäure oder Kalilauge oder aber Natriumäthylat entziehen und so zu folgenden Substanzen gelangen: *6-Amino-2-8-dioxypurin* I. und *6-Amino-2-äthoxy-8-chlorpurin* II.

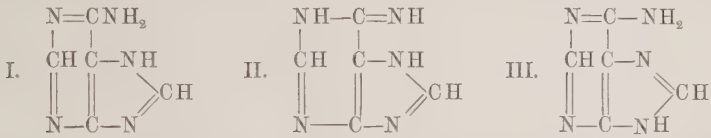


Das *6-Amino-2-8-dioxypurin* wird erhalten durch mehrstündiges Erhitzen des *6-Amino-2-8-dichlorpurins* oder aber des von Fischer und Ach[1]) beschriebenen *6-Amino-8-oxy-2-chlorpurins* mit concentrirter Salzsäure auf 120°. Das Reactionsproduct wird auf ein kleines Volumen abgedampft, wobei das Hydrochlorat des Aminodioxypurins in derben Prismen krystallisirt. Sie werden gepulvert und mit viel siedendem Ammoniak in Lösung gebracht, mit Thierkohle entfärbt und das Ammoniak weggedampft, wobei sich das Aminodioxypurin als farbloses, krystallinisches Pulver abscheidet. Dasselbe bleibt bis 360° fast unverändert und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Es ist in heifsem Wasser sehr schwer, in verdünnten Alkalien ziemlich leicht löslich. Aus diesen Lösungen fällen Säuren meist alkalihaltige Substanz. Das Barytsalz ist in Wasser fast unlöslich, es bildet feine, farblose Nadeln. Die ammoniakalische Lösung des Aminodioxypurins liefert mit Silbernitrat einen amorphen, beim Erwärmen sich schwärzenden Niederschlag. Bei längerem Kochen mit starkem Alkali wird das Aminodioxypurin unter Ammoniakbildung zersetzt. Das mit starker Salzsäure sich bildende Hydrochlorat des Aminodioxypurins wird durch Wasser zerlegt, doch wird die Base auch von stark verdünnter, heifser Salzsäure aufgenommen und durch Ammoniak gefällt. Das Sulfat ist schwer löslich. Starke Salpetersäure zerstört das Aminodioxypurin beim Erwärmen rasch. Von dem früher beschriebenen *2-Amino-6-8-dioxypurin*[2]) unterscheidet sich die Verbindung durch die gröfsere Löslichkeit in warmem Ammoniak, dann dadurch, dafs es von Salzsäure und Natriumchlorat zwar sehr rasch gelöst und zersetzt wird, dabei aber kein *Guanidin* liefert. — *6-Amino-2-äthoxy-8-chlorpurin* entsteht, wenn 1 Thl. 6-Amino-2-8-dichlorpurin mit einer Lösung von 1 Thl. Natrium in 20 Thln. Alkohol im geschlossenen Rohr drei Stunden auf 130° erhitzt wird. Man verdampft den Alkohol, verdünnt mit Wasser und fällt durch Essigsäure die Aethoxyverbindung als flockige, schwach gelb gefärbte Masse aus. Die Ausbeute beträgt etwa 85 Proc. des Ausgangsmaterials. Das Product wird aus etwa 75 Thln. siedenden

[1]) Dieser JB., S. 1637. — [2]) Daselbst, S. 1622.

Alkohols umkrystallisirt und wird so als kleine, meist kugel- oder fächerförmig vereinigte Nadeln erhalten, welche sich bei 250° färben und zwischen 275 bis 280° (corr.) sintern. Bei der Behandlung des Körpers mit concentrirtem Jodwasserstoff und Jodphosphonium wird Aethyl und Chlor durch Wasserstoff ersetzt und es entsteht *6-Amino-2-oxypurin*, $C_5H_5N_5O$. Die Reaction geht bei 30 bis 40° rasch von statten, zum Schlufs wird zum Sieden erhitzt und zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in wenig heifsem Wasser gelöst, beim Abkühlen scheidet sich das Jodhydrat des Aminooxypurins in Prismen ab, aus deren heifser wässeriger Lösung Ammoniak die Base sofort als farblose, amorphe Masse fällt. Sie wird zur Reinigung in das schwer lösliche Sulfat übergeführt durch Kochen mit der 70 fachen Menge 10 proc. Schwefelsäure. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen in einer Ausbeute von 50 Proc. der Theorie. Aus dem Sulfat wird die Base mit Ammoniak als nicht deutlich krystallinischer Niederschlag erhalten. Sie verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, ist in heifsem Wasser sehr schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich. Leichter wird sie von heifsem wässerigem Ammoniak aufgenommen. In dieser Lösung erzeugt Silbernitrat einen farblosen amorphen Niederschlag, der für sich auch beim Kochen unverändert bleibt, beim Erwärmen mit überschüssigem Silbernitrat sich aber zuerst gelb und dann langsam dunkel färbt. — Das *Sulfat des 6-Amino-2-oxypurins* hat, bei 120° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_5H_5N_5O)_2H_2SO_4 + H_2O$. Es wird von reinem heifsem Wasser gröfstentheils unter Abscheidung der Base zerlegt. — In heifser concentrirter Salzsäure ist die Base ziemlich leicht, schwerer in verdünnter löslich, aus welcher beim Erkalten Nadeln oder Prismen krystallisiren. Warme Salpetersäure löst um so schwieriger, je verdünnter sie ist. Von dem isomeren 6-Amino-8-oxypurin unterscheidet sich die Base durch die geringere Löslichkeit in Wasser, die geringere Löslichkeit der Salze und die gröfsere Beständigkeit der Silberverbindung. Sie zeigt sehr grofse Aehnlichkeit mit dem Guanin. Zur Unterscheidung kann das Sulfat, dann die Zersetzung durch Chlorwasser dienen, wobei die neue Base kein Guanidin liefert, was an 0,5 g der Base constatirt wurde. Da 6-Amino-2-oxypurin als Oxydationsproduct des Adenins aufgefafst werden kann, so hält es Verfasser nicht für unwahrscheinlich, dafs es auch im thierischen Organismus gefunden wird und vielleicht bisher für Guanin gehalten worden ist. — Im Anschlufs an die vorstehenden Versuche bespricht Verfasser die *Structur*

des Adenins. Mafsgebend für diese Frage ist in erster Linie das Verhältnifs der Base zum 6-Aminodioxypurin, welches die Aminogruppe in der gleichen Stellung enthalten mufs, da ja beide durch das Dichloradenin genetisch verknüpft sind. Die Stellung 6 der Aminogruppe im Aminodioxypurin ergiebt sich daraus, dafs es aus 8-Oxy-2-6-dichlorpurin entsteht, wodurch Stellung 8, und daraus, dafs es verschieden ist von der aus Bromguanin und aus Aminopseudoharnsäure erhältlichen Isomeren mit der Aminogruppe in Stellung 2, wodurch wiederum diese Stellung 2 ausgeschlossen ist. Ein weiterer Grund für die Formel des Adenins liegt in der nachfolgend beschriebenen Guaninsynthese durch Behandlung von Dichlorhypoxanthin mit Ammoniak und Reduction des entstandenen Aminooxychlorpurins. Da der Sauerstoff im Hypoxanthin dieselbe Stellung hat, wie das Amid im Adenin, so folgt aus dieser Synthese, dafs Adenin und Guanin die Amidgruppe in verschiedener Stellung haben müssen. Ob die Aminoform I. oder die tautomere Iminoform [1]) II. oder endlich die zweite tautomere Form III.



anzunehmen ist, läfst sich nicht mit Sicherheit aussagen. Der Verlauf der Methylirung der Base und ihres Chlorderivats würde für letztere Formel sprechen, er kann aber kaum als bindend angesehen werden. — *Methylirung des Dichloradenins.* — Der Körper wird in 1 Mol. Normalkalilauge gelöst und mit 1 Mol. Jodmethyl zwei Stunden bei 70° geschüttelt, wobei direct Krystallisation eintritt. Nach dem Erkalten wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Niederschlag aus heifsem Alkohol krystallisirt. Er hat die Zusammensetzung des *Monomethyldichloradenins*, $C_6H_5Cl_2N_5$, ist aber nicht einheitlich, trotzdem er sich nicht in zwei Isomere trennen lies. Bei der Reduction mit Jodwasserstoff entstehen zwei verschiedene Körper und zudem besitzen die auf anderem Wege erhaltenen einheitlichen Methyldichloradenine etwas andere Eigenschaften. Zur Reduction trägt man die Substanz in die fünffache Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Zugabe von Jodphosphonium ein, schüttelt drei viertel Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und dampft auf dem Wasserbade ab.

[1]) Vgl. diesen JB., S. 1664.

Das rückständige krystallisirte Jodhydrat wird in heifsem Wasser gelöst, mit Ammoniak zersetzt und das überschüssige Ammoniak verjagt. Das beim Erkalten auskrystallisirende Methyladenin wird aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt und bildet dann grofse, schief abgeschnittene, wasserfreie Prismen, welche sich identisch erwiesen mit einem von Krüger durch directe Methylirung des Adenins dargestellten Präparate. Die Base löst sich in etwa 14 Thln. heifsem Wasser, in kaltem ziemlich schwer, viel leichter in Alkohol. In Alkalien und Ammoniak ist sie nicht leichter löslich als in Wasser. Sie schmilzt bei 308 bis 310° (corr.) ohne Zersetzung. Bei der Spaltung mit Säuren liefert sie neben Methylamin [1]) Glycocoll, welches als Glycocollkupfer analysirt wurde. Verfasser zieht daraus den Schlufs, dafs *9-Methyladenin* vorliege, was durch die später zu beschreibende Synthese der Base aus 9-Methyl-8-oxy-2-6-dichlorpurin bestätigt wird. Bei der Fällung des 9-Methyladenins aus der jodwasserstoffsauren Lösung durch Ammoniak bleibt eine andere Base, vielleicht 7-Adenin, gelöst, welche nicht rein erhalten wurde. — *Synthese des Guanins.* Wird 6-Oxy-2-8-dichlorpurin oder Dichlorhypoxanthin mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, so entsteht *Chlorguanin* neben anderen Substanzen ähnlicher Eigenschaften. Man schüttelt 1 Thl. Oxydichlorpurin mit 10 Thln. bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaks im geschlossenen Gefäfs und erhitzt auf 150°. Nach dem Erkalten ist wieder eine weifse voluminöse Masse abgeschieden. Das Ganze wird abgedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Er ist offenbar ein Gemenge verschiedener Substanzen und wurde direct reducirt, indem er mit der zehnfachen Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure und der Zugabe von Jodphosphonium zuerst eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, dann zum Kochen erhitzt wurde, bis alles in Lösung gegangen war. Das beim Erkalten krystallisirende Jodhydrat wurde auf Glaswolle abgesaugt und mit wenig starker Jodwasserstoffsäure gewaschen. Aus seiner wässerigen Lösung fällte Ammoniak einen farblosen dichten Niederschlag in einer Menge von 50 Proc. des angewandten Oxydichlorpurins. Derselbe ist jedoch nicht reines Guanin, sondern enthält noch einen stickstoffreicheren, gegen Oxydationsmittel empfindlicheren Stoff, von dem ersteres durch successive Ueberführung in das Hydrochlorat und das Sulfat getrennt wurde. Das Sulfat zeigte die Eigenschaften und Zusammensetzung des *Guanidinsulfats*,

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **18**, 434.

$(C_5H_4N_4O)_2H_2SO_4$, $2H_2O$, und verliert sein Krystallwasser bei 120°. Zur weiteren Identificirung wurde die Base in *Xanthin* und in *Guanidin* übergeführt. *Tf.*

Ernst Edw. Sundwik. Xanthinstoffe aus Harnsäure. — 40 g Harnsäure wurden mit 80 g Aetznatron, etwa 1 Liter Wasser und 100 ccm Chloroform am Rückflufskühler 36 Stunden gekocht, die erkaltete Reactionsflüssigkeit mit Salzsäure stark angesäuert, filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Der Niederschlag enthält in der Hauptsache zwei Silberverbindungen, welche durch Erhitzen mit nicht zu viel Salpetersäure vom spec. Gew. 1,10, etwas Harnstoff und Silbernitrat getrennt werden können, indem die eine in Lösung geht und beim Erkalten des Filtrats auskrystallisirt, die andere ungelöst bleibt. In dem löslichen Theile vermuthet der Verfasser eine Silberverbindung des *Xanthins*, in dem unlöslichen eine solche des *Hypoxanthins*. Die aus beiden in Freiheit gesetzten Basen zeigten die für Xanthin und Hypoxanthin charakteristischen Reactionen und auch die mikroskopische Untersuchung der Krystallform der Silbernitratverbindungen ergab Uebereinstimmung mit den Angaben von Lehmann [1]). Die Analysenresultate stimmen allerdings für den Stickstoffgehalt und Silbergehalt der Silberverbindungen nicht sehr gut mit den für die entsprechenden Xanthin- und Hypoxanthinderivate verlangten Zahlen überein. Elementaranalysen stehen noch aus. *Tf.*

Emil Fischer. Ueber die angebliche Synthese des Xanthins aus Cyanwasserstoff [2]). — Verfasser hat die Angaben von A. Gautier über die Bildung von Xanthin und Methylxanthin beim Erhitzen von verdünnter Blausäure mit Essigsäure [3]) einer Nachprüfung unterzogen, soweit dies bei den unvollständigen Angaben Gautier's über die Ausführung des Versuches möglich war. Er hat 10 ccm reine Blausäure mit 28 ccm Wasser und 3 ccm Eisessig vermischt und im geschlossenen Rohre drei bis vier Stunden auf 140 bis 145° erhitzt. Die zum Theil feste Masse wurde filtrirt und der Rückstand, ebenso wie die beim Eindampfen der Mutterlauge bleibende Masse, wiederholt mit 1 Liter Wasser ausgekocht. Die gesammten Filtrate wurden auf 200 ccm eingedampft und in der Kälte der Krystallisation überlassen. Das ausgefallene dunkle Product wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, mit Wasser auf 1 Liter verdünnt, in der Hitze mit Ammoniak neutralisirt

[1]) Handbuch der physiol. Chem. 1859, S. 85. — [2]) Ber. 30, 3131—3132. — [3]) JB. f. 1884, S. 514.

und die von einem dunkeln Niederschlag sofort filtrirte Flüssigkeit heifs mit Kupferacetat versetzt. Es entstand sogleich ein Niederschlag, der nach halbstündigem Kochen filtrirt, in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das Filtrat wurde mit Ammoniak übersättigt und sehr stark eingedampft, wobei auf 40 ccm wasserfreie Blausäure 0,16 g eines in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Rückstandes blieb. Nach nochmaligem Fällen aus alkalischer Lösung mit Essigsäure bildete er ein schwach bräunlich gefärbtes Pulver, welches in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat in der That einen amorphen, dem Xanthinsilber ähnlichen Niederschlag gab, auch durch Sublimatlösung amorph gefällt wurde und beim Abdampfen mit Salpetersäure einen schwach gefärbten Rückstand liefs, welcher sich in Alkali mit gelbbrother, ins Violette spielender Farbe löste. Dagegen lieferte das Präparat, mit Chlorwasser oxydirt, nicht die für Xanthin und Methylxanthin charakteristische Murexidreaction, während diese ganz deutlich auftrat, wenn dem Product 10 Proc. Xanthin zugesetzt war. Das vom Verfasser erhaltene Präparat war also nicht Xanthin oder Methylxanthin. *Tf.*

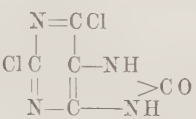
F. Horbaczewski. Ueber krystallisirtes Xanthin und Guanin [1]). — Um krystallisirtes *Xanthin* herzustellen, wird 1 Thl. desselben in wenig Alkalilauge gelöst und mit 60 Proc. warmem Wasser auf 2000 Thle. verdünnt, die klare Lösung mit Essigsäure übersättigt und nochmals filtrirt. Das Xanthin krystallisirt bei mehrtägigem Stehen in farblosen, glänzenden Drusen, welche sich unter dem Mikroskop als aus dünnen, rhombischen Platten bestehend erweisen. Die Krystalle haben über Schwefelsäure oder bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $C_5H_4N_4O_2 + H_2O$ und verlieren das Krystallwasser bei 125 bis 130°. — *Guaninkrystalle* sind schon von Drechsel erhalten worden, sie können in gleicher Weise, wie die Xanthinkrystalle, gewonnen werden, indem man vor dem Uebersättigen mit Essigsäure nach $^1/_3$ Vol. Alkohol zusetzt. Das Guanin krystallisirt in ziemlich grofsen, denen des Kreatinin-Chlorzinks ähnlichen Krystalldrusen ohne Krystallwasser. *Tf.*

C. F. Böhringer u. Söhne. Verfahren zur Darstellung von Dichloroxypurin [2]). — Das Dichloroxypurin [3]) läfst sich auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf freie Harnsäure in einer Ausbeute von 45 bis 50 Proc. der angewendeten Harnsäure gewinnen. *Tf.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **23**, 226—230. — [2]) D. R.-P. Nr. 94286; Patentbl. 1897, S. 751. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 1635.

Emil Fischer und Lorenz Ach. Ueber das Oxydichlorpurin[1]). — Die Ueberführung von Harnsäure durch Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid in gechlorte Purine, wie dieselbe für die Methylharnsäuren möglich ist[2]), gelingt nicht, wegen der geringen Löslichkeit der Harnsäure in Phosphoroxychlorid und wegen ihrer Unbeständigkeit gegen das oxydirende Pentachlorid. Dagegen erhält man *8-Oxy-2-6-dichlorpurin*

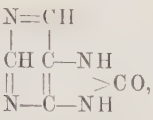


nach folgendem Verfahren: 1 Thl. trockenes harnsaures Kalium wird mit 1,2 Thln. Phosphoroxychlorid gemischt im geschlossenen Rohre sechs Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, die dunkel gefärbte, zusammengebackene Reactionsmasse mit Wasser zersetzt und das abgeschiedene Product zur Zerstörung der Nebenproducte in 4 bis 6 Thle. heifse Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 eingetragen und 20 bis 30 Minuten gekocht. Das Oxydichlorpurin bleibt dabei zum gröfsten Theile ungelöst, der Rest scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser ab. Es bildet ein gelbes, fein krystallinisches Pulver. Seine Menge beträgt 40 bis 50 Proc. des angewandten harnsauren Kalis. Zur Reinigung wird die Substanz in siedendem Alkohol suspendirt, durch Ammoniak in Lösung gebracht und die Lösung mit Thierkohle gekocht. Beim Erkalten krystallisirt das Ammonsalz in grofsen, schwach gefärbten Blättern aus, ein weiterer Theil kann noch aus der Mutterlauge gewonnen werden. Aus der wässerigen Lösung des Ammonsalzes wird das freie Oxydichlorpurin durch Ansäuern gefällt und aus heifsem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Dasselbe fängt, im Capillarrohr erhitzt, erst bei 350° an, sich schwach zu bräunen und zersetzt sich bei höherem Erhitzen allmählich, ohne zu schmelzen. Es löst sich in etwa 120 Thln. siedenden Alkohols und 1000 Thln. kochenden Wassers und krystallisirt aus beiden in mikroskopischen Kryställchen. Leicht löst sich das Oxydichlorpurin in Alkalien, Ammoniak und kochender Alkalicarbonatlösung. Die Alkalisalze sind leichter löslich als das Ammonsalz und werden durch concentrirtes Alkali in feinen Nädelchen abgeschieden. Das *Barytsalz* ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, häufig büschel- oder sternförmig verwachsenen

[1]) Ber. **30**, 2208—2220. — [2]) JB. f. 1884, S. 509.

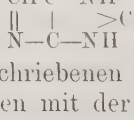
Nadeln. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Oxydichlorpurin leicht aufgenommen und durch Wasser sofort wieder gefällt. Auch von heifser concentrirter Salpetersäure wird es reichlich gelöst, nur wenig aber von concentrirter Salzsäure, noch weniger von verdünnten Mineralsäuren. — Wird das feingepulverte Oxydichlorpurin mit der 50fachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 im geschlossenen Rohre unter fortwährendem Schütteln auf 120° erhitzt, so ist nach sieben Stunden alles gelöst und die Substanz gröfstentheils in *Harnsäure* übergegangen — durch *Methylirung* kann das Oxydichlorpurin in ein Monomethyl- und ein Dimethylderivat übergeführt werden. Das *7-9-Dimethyl-8-oxy-2-6-dichlorpurin* entsteht sowohl auf trockenem Wege aus dem Bleisalz, als auf nassem aus dem Kaliumsalz. 3,6 g Bleisalz, erhalten durch Fällen einer siedenden Lösung von 2 g Oxydichlorpurin in 20 ccm Normalkalilauge und 30 ccm Wasser durch eine concentrirte Lösung von 3,7 g Bleiacetat, werden mit 3 g Jodmethyl und 3 ccm Aether im geschlossenen Rohre zwölf Stunden auf 100 bis 110° erhitzt und dann der Rohrinhalt mit Alkohol ausgekocht, aus dem sich beim Erkalten das Dimethylderivat in Nadeln abscheidet. Es wurde zur genaueren Identificirung in das Dimethyloxydiäthoxypurin [1]) verwandelt. — Zur Methylirung auf nassem Wege, welche glatter verläuft, löst man das Oxydichlorpurin entweder in 2 Mol. wässerigem Kali und schüttelt bei 100° mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre oder man erhitzt die methylalkoholische Lösung mit Jodmethyl auf 100 bis 110°. — *7-Methyl-8-oxy-2-6-dichlorpurin*, $C_6H_4N_4OCl_2$, wird erhalten, wenn in stark alkalischer, wässerig-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl bei niederer Temperatur gearbeitet wird. 10 g Oxydichlorpurin werden in 40 g Wasser und 7 g Aetzkali gelöst, mit 40 ccm Alkohol vermischt und bei 1° mit 7 g Jodmethyl unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen, wobei in fünf bis zehn Stunden das Jodmethyl in Lösung geht. Nach weiterem 48stündigem Stehen wird filtrirt, der Alkohol verdampft und die alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert, wobei das Monomethylderivat in einer Ausbeute von 90 Proc. der theoretisch errechneten Menge krystallinisch ausfällt. Dasselbe wird aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Zur genaueren Identificirung wurde es durch vierstündiges Erhitzen mit der achtfachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 in *7-Methylharnsäure*, $C_6H_6N_4O_3 + H_2O$, übergeführt. — *8-Oxypurin*,

[1]) JB. f. 1884, S. 511.



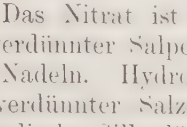
isomer mit Hypoxanthin, wird erhalten, wenn das feingepulverte 8-Oxy-2-6-dichlorpurin mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1,96 auf dem Wasserbade erhitzt und so viel Jodphosphonium eingetragen wird, dafs das frei gewordene Jod verschwindet. Nach 20 Minuten wird unter weiterem Jodphosphoniumzusatz über freier Flamme bis zur klaren Lösung erhitzt. Beim Abdampfen bleibt das jodwasserstoffsaure Oxypurin zurück, aus dem durch Lösen in Wasser und Abdampfen mit Ammoniak die freie Base in fast quantitativer Ausbeute gewonnen wird. Sie krystallisirt aus der heifsen, mit Thierkohle behandelten wässerigen Lösung in farblosen, feinen, biegsamen Nädelchen. Das 8-Oxypurin schmilzt nicht ganz scharf bei 317° ohne Zersetzung und ist sogar theilweise unzersetzt destillirbar. Es löst sich in etwa 12 Thln. heifsem Wasser, schwerer, aber doch verhältnifsmäfsig leicht in kaltem Wasser, erheblich schwerer in Alkohol. Die heifse wässerige Lösung reagirt auf Lackmus sauer und zerlegt Calciumcarbonat langsam. Das Ammoniaksalz zersetzt sich beim Kochen der wässerigen Lösung. Mit Mineralsäuren bildet das Oxypurin beständige, meist leicht lösliche Salze. Das *Jodhydrat* krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Prismen. Verhältnifsmäfsig schwer löslich in kaltem Wasser ist das *Nitrat*, das in spiefsförmigen, vielfach büschelförmig verwachsenen Krystallen anschiefst. Das *Chloroplatinat* krystallisirt aus der warmen concentrirten Lösung langsam in derben gelbrothen Krystallen, das *Aurochlorat* in feinen, gelben Blättchen. Silbernitrat erzeugt in der wässerigen Lösung der Base einen amorphen Niederschlag, der aus warmer verdünnter Salpetersäure in feinen, sternförmig verwachsenen Nädelchen krystallisirt. — *6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin*, $C_5H_4N_5ClO$, entsteht aus dem Oxydichlorpurin durch Erhitzen mit 24 Thln. alkoholischen Ammoniaks (hergestellt aus gleichen Volumen bei 0° gesättigter Lösung und Alkohol) im geschlossenen Rohre während sechs Stunden auf 150°. Es tritt keine vollkommene Lösung ein, nach dem Erkalten ist das Aminooxychlorpurin zum gröfsten Theil als hellrothe, aus kugeligen Aggregaten bestehende Krystallmasse abgeschieden. Sie wird entweder direct ins Barytsalz übergeführt oder aber zuerst als Hydrochlorat gereinigt, indem sie mit der 60fachen Menge 12proc. Salzsäure gekocht wird. Beim Erkalten scheiden sich schwach

gelb gefärbte Nadeln des Hydrochlorats ab, aus welchen durch Erwärmen der wässerigen Lösung mit Ammoniak wieder die freie Base gewonnen wird. Zur Ueberführung ins *Barytsalz* wird die Substanz mit 2 Thln. krystallisirtem Barythydrat und 70 Thln. Wasser zum Sieden erhitzt. Aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose, feine, lange Nadeln ab. Sie werden nochmals aus heifsem Wasser krystallisirt und dann durch Essigsäure zersetzt, wobei die Base sich in feinen verfilzten Nädelchen abscheidet. Wenn die Reinigung als Barytsalz unterblieb, so ergab die Analyse stets etwa 1 Proc. zu wenig Chlor. Das Aminochloroxypurin ist bei 360° noch fast unverändert und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen; es löst sich in heifsem Wasser und in Alkohol sehr schwer. Von stark verdünnter Natronlauge wird es leicht gelöst, überschüssiges Natron fällt aus dieser Lösung feine Nadeln. Auch warmes Ammoniak löst erhebliche Mengen. Diese Lösung liefert mit Silbernitrat einen rasch sich schwärzenden amorphen Niederschlag. Aus der Lösung in viel heifser 25 proc. Schwefelsäure fällt beim Erkalten das Sulfat in feinen, vielfach büschelförmig verwachsenen Nadeln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 zerstört die Verbindung in der Wärme rasch. — *6-Amino-8-oxypurin*,

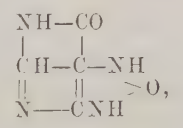


entsteht aus der eben beschriebenen Verbindung beim 15 bis 20 Minuten dauernden Erhitzen mit der 10 fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 unter Zusatz von Jodphosphonium und häufigem Schütteln auf dem Wasserbade. Die völlig farblose Lösung, in der sich schon Krystalle des gebildeten Jodhydrats befinden, wird verdampft und das Jodhydrat in heifser, wässeriger Lösung mit Ammoniak übersättigt. Es fällt ein farbloser, krystallinischer Niederschlag in einer Ausbeute von etwa 70 Proc. des angewendeten Chlorkörpers. Zur Reinigung wird die salzsaure Lösung der Base mit Thierkohle gekocht und wieder mit Ammoniak gefällt. Die Base bildet mikroskopische Nädelchen, welche sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen. Sie lösen sich in etwa 500 Thln. kochenden Wassers und in etwa 70 Thln. heifser 10 proc. Schwefelsäure. Aus letzterer Lösung krystallisirt beim Erkalten das *Sulfat*, $(C_5H_5N_5O)_2H_2SO_4$, in schiefen, vierseitigen Platten, welche zum Unterschied vom Guanidinsulfat kein Krystallwasser enthalten. Von reinem Wasser

wird das Salz zerlegt. Das Nitrat ist leichter löslich und krystallisirt aus warmer verdünnter Salpetersäure in feinen, meist sternförmig vereinigten Nadeln. Hydrochlorat, Aurochlorat und Chloroplatinat sind in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Die Base reducirt ammoniakalische Silberlösung schon bei gelindem Erwärmen viel stärker als das Guanin oder das isomere Amino-2-oxypurin. — *2-6-Diamino-8-oxypurin*,



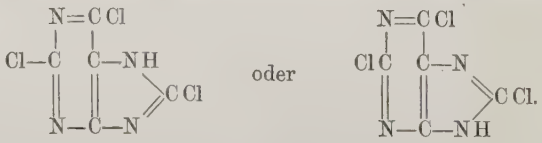
entsteht aus Oxydichlorpurin beim Erhitzen (vier Stunden) mit wässerigem Ammoniak (90 ccm von 14 Proc. Ammoniakgehalt) im geschlossenen Rohre auf 150°. Beim Erkalten scheiden sich direct gelbliche, blätterige Krystalle ab (2,8 g). Die Mutterlauge wurde nicht weiter untersucht. Die Rohbase wurde mit 150 ccm Wasser und 8 ccm Salzsäure von 14 Proc. ausgekocht und mit Thierkohle behandelt. Beim Erkalten der schwach gefärbten Flüssigkeit schied sich das Hydrochlorat krystallinisch ab, es wurde in heifsem Wasser gelöst und etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt. Beim Erkalten fallen lange, farblose Nadeln, welche in reinem Wasser weit leichter löslich sind, als in kaltem. Aus der heifsen wässerigen Lösung des Salzes wird die freie Base durch einen geringen Ueberschufs von Ammoniak in farblosen, langen Nadeln gefällt. Sie wurde durch Lösen in überschüssigem Ammoniak und Wegkochen des letzteren gereinigt. Das Diaminooxypurin enthält in lufttrockenem Zustande 1 Mol. Krystallwasser. Die bei 130° längere Zeit getrocknete Base hat die Zusammensetzung $C_5H_6N_6O$. Sie bleibt bis 380° unverändert und verkohlt dann. Sie löst sich in etwa 350 Thln. heifsen Wassers. Das *Sulfat* ist auch in heifsem Wasser recht schwer löslich und krystallisirt in feinen Nädelchen. Das *Nitrat* ist ebenfalls nicht leicht löslich, und wird beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure rasch zerstört. Das *Chloroplatinat* krystallisirt aus der warmen Lösung in gelbrothen, häufig gezackten, schwertförmigen Blättchen. — Das *6-8-Dioxypurin*,



isomer mit dem Xanthin, entsteht glatt aus dem 6-Amino-8-oxypurin durch salpetrige Säure, wenn 1 Thl. reine Base in 16 Thln.

15 proc. Salzsäure heifs gelöst und dazu bei 40° 0,7 Thle. Natriumnitrit unter Schütteln zugefügt werden. Unter Gasentwickelung scheidet sich das Product als farbloses Pulver ab, welches aus 270 Thln. Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und dann nochmals aus heifsem Wasser umkrystallisirt wurde. Das Dioxypurin bildet glänzende, lange, schmale Blätter, an den kurzen Enden eigenthümlich gezackt. Es enthält lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser, welches erst bei 150° vollständig entweicht. Der Rückstand hat die Zusammensetzung $C_5H_4N_4O_2$. Die Verbindung zersetzt sich über 400°, ohne zu schmelzen. Sie wird von Alkalien und Ammoniak leicht aufgenommen. Die kalte ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen amorphen, farblosen, beim Erwärmen sich schwärzenden Niederschlag. Von starker Salpetersäure wird das 6-8-Dioxypurin im Gegensatz zum Xanthin schon in gelinder Wärme zerstört. Bei der Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure giebt es kein Alloxan. Die heifse wässerige Lösung liefert mit salpetersaurem Silber einen farblosen, in heifser, nicht zu verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag. In viel kaltem Barytwasser löst sich die Substanz zunächst, und dann fällt das Barytsalz in feinen büschel- oder sternförmig verwachsenen Nädelchen aus. — Durch Schütteln der Lösung des Dioxypurins in 3 Mol. Normalkalilauge mit 3 Mol. Jodmethyl bei 100° wurde *1-7-9-Trimethyl-6-8-dioxypurin*, $C_8H_{10}N_4O_2$ [1]), erhalten, welches durch Verdampfen der Lösung und Auskochen des Rückstandes mit Chloroform isolirt, durch Fällen der wässerigen Lösung mit starker Natronlauge und Umkrystallisiren der Fällung aus Alkohol gereinigt wurde. *Tf.*

Emil Fischer. Ueber das Trichlorpurin [2]). — Die Versuche, das 8-Oxy-2-6-dichlorpurin nach der bei seinen beiden Isomeren zum Ziel führenden Methode in die *Trichlorverbindung* überzuführen, mifslingen, weil das Phosphorpentachlorid schädlich wirkt. Diese Ueberführung gelingt aber, wenn bei sorgfältiger Regulirung der erforderlichen Temperatur unter häufigem Schütteln mit einem grofsen Ueberschufs von Phosphoroxychlorid gearbeitet wird. Das gebildete *Trichlorpurin* kann eine der folgenden Formeln haben:



[1]) Ber. **30**, 1852. — [2]) Daselbst, S. 2220—2225.

Die Methylirung führte zu den beiden schon bekannten *Methyltrichlorpurinen*, welche eben diesen Formeln entsprechen. Es liegt also wohl ein Tautomeriefall vor, analog der Tautomerie gewisser Amidine, wie sie v. Pechmann[1]) beobachtete. Aus Bequemlichkeitsgründen wird in der Folge nur die an erster Stelle stehende Formel für Trichlorpurin und die analoge für andere Substanzen mit analog liegenden Verhältnissen gebraucht werden. — Zur *Darstellung des Trichlorpurins* wird feingepulvertes 8-Oxy-2-6-dichlorpurin mit der 70fachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäfs vier Stunden unter häufigem Schütteln auf 150 bis 155° erhitzt, wobei sich eine klare, nur schwach gelb gefärbte Lösung bilden soll. Wird im Vacuum das Phosphoroxychlorid möglichst vollständig abdestillirt, so bleibt ein amorpher, beim Schütteln mit kaltem Wasser krystallinisch werdender Rückstand. Er wird mit kaltem Wasser gewaschen und mit der fünffachen Menge Aether ausgelaugt, wobei der gröfste Theil in Lösung geht. Die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand, aus dem beim Kochen mit der 60fachen Menge Wasser das Trichlorpurin ausgelaugt wird, während ein beigemengter Körper zurückbleibt. Aus der wässerigen Lösung krystallisiren beim Erkalten farblose Blättchen in einer Ausbeute von etwa 65 Proc. des Ausgangsmaterials. Zur Reinigung werden sie in das Ammoniaksalz übergeführt, welches beim Erkalten der concentrirten ammoniakalischen Lösung in langen Nadeln krystallisirt. Diese werden in warmem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen sofort Salzsäure zugegeben, wobei dann reines Trichlorpurin in grofsen Blättern krystallisirt. Sie enthalten lufttrocken 5 Mol. Krystallwasser und haben nach mehrstündigem Erhitzen auf 110° die Zusammensetzung $C_5HN_4Cl_3$. Das trockene Trichlorpurin sintert bei raschem Erhitzen gegen 180° und zersetzt sich zwischen 187 bis 189° (corr.) unter starker Gasentwickelung und Schmelzung. Es löst sich in etwa 70 Thln. heifsem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol und Aceton. Geringer ist die Löslichkeit in Aether und sie nimmt successive ab für Chloroform, Benzol und Petroläther, welch letzterer nur Spuren aufnimmt. Das Trichlorpurin ist also in Wasser und Alkohol weit leichter löslich, als die Methyltrichlorpurine. Die wässerige Lösung des Trichlorpurins röthet Lackmus und zersetzt in der Wärme Carbonate. Das Ammoniaksalz wird beim Kochen der wässerigen Lösung nicht zersetzt und die Alkalisalze werden

[1]) Ber. **28**, 869 u. 2362; **30**, 1779.

durch verdünnte Essigsäure nicht gefällt. Dieselben sind in Wasser leicht, in concentrirtem Alkali schwer löslich, auch das Calciumsalz und das Baryumsalz sind leicht löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt eine ammoniakalische Zinksalzlösung einen farblosen, körnigen, in sehr viel verdünntem, warmem Ammoniak löslichen Niederschlag. Das Silbersalz ist amorph, löst sich in Ammoniak und fällt beim Wegkochen desselben sofort wieder aus. — *Die Rückverwandlung von Trichlorpurin in 8-Oxy-2-6-dichlorpurin* gelingt durch halbstündiges Kochen mit der 30 fachen Menge 20 proc. Salzsäure ganz glatt. Zur Identificirung wurde die Verbindung in das Dimethyloxydichlorpurin und dieses noch in das entsprechende Dimethyldiäthoxyoxypurin übergeführt. Auch beim Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 wird das Trichlorpurin unter Chlorentwickelung theilweise in Oxydichlorpurin verwandelt. — Die *Methylirung des Trichlorpurins*, durchgeführt durch zweieinhalbstündiges Schütteln von 5 g reiner Substanz gelöst in 22,5 ccm Normalkalilauge mit 3,5 g Jodmethyl im geschlossenen Rohre bei 60 bis 70°, ergab ein Gemenge von 7-Methyltrichlorpurin und 9-Methyltrichlorpurin, welches sich direct aus der Reactionsmasse krystallinisch ausschied, aus welchem aber nur das 9-Methyltrichlorpurin in geringer Menge rein erhalten werden konnte, wenn es zuerst mit der gleichen und dann mit der zehnfachen Menge Aceton ausgelaugt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es wurde durch den Schmelzp. 177° (corr.) und die Ueberführung in 9-Methyl-8-oxy-2-6-dichlorpurin vom Schmelzp. 284° (corr.) identificirt. Das in die zehnfache Menge Aceton übergegangene Gemenge der beiden Methylirungsproducte liefs sich nicht direct trennen. Es wurde daher in die entsprechenden Harnsäuren durch vierstündiges Erhitzen mit der zehnfachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 auf 125° übergeführt, welche beim Verdampfen als krystallinische Masse zurückblieben. Aus dieser wird durch die 100 fache Menge kochenden Wassers die 7-Methylharnsäure völlig ausgelaugt. Der Rückstand wurde in Alkali gelöst, mit Thierkohle entfärbt, mit Salzsäure wieder gefällt und zeigte dann die Zusammensetzung $C_6H_6N_4O_3$ und die Eigenschaften der *9-Methylharnsäure*, als welche sie des weiteren durch Ueberführung in *9-Methyl-8-oxy-2-6-dichlorpurin* vom Schmelzp. 274° identificirt wurde. Die in wässerige Lösung gegangene *7-Methylharnsäure* lieferte das charakteristische, gut krystallisirende Ammonsalz, aber es war trotzdem nicht möglich, die Verbindung durch Umkrystallisiren so rein zu erhalten, dafs sie völlig die Eigenschaften der 7-Methyl-

harnsäure zeigte. Sie wurde daher mit rauchender Salzsäure auf 170° erhitzt, wobei eine zwischen 208 und 210° schmelzende, auch die sonstigen äufseren Merkmale des Sarcosins tragende Substanz gewonnen wurde, was die Identität jener Säure mit 7-Methylharnsäure endgültig erweist. *Tf.*

Emil Fischer. Ueber Hydurinphosphorsäure [1]). — 5 g *Trichlorpurin* werden unter Eiskühlung in 50 g farblosen Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1,96 eingetragen und mit überschüssigem Jodphosphonium zunächst eine Stunde unter fortgesetztem Kühlen, dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei das Gefäfs mehrmals geöffnet wird, um entstandenes Gas entweichen zu lassen. Schliefslich wird durch Erwärmen auf 40° alle organische Substanz gelöst, vom überschüssigen Jodphosphonium abgegossen, die Flüssigkeit im Vacuum bei 40 bis 50° verdampft, der Rückstand mit 25 ccm Wasser aufgenommen und dieses bei gleicher Temperatur wieder verdampft. Dabei krystallisirt das *Jodhydrat der Hydurinphosphorsäure*, $C_4H_{12}N_4PO_4J$, das nach Auslaugen mit kaltem Wasser aus einer lauwarmen Mischung von 20 ccm Wasser und 2 ccm concentrirter Jodwasserstoffsäure in dicken, vierseitigen, noch rosa gefärbten Platten krystallisirt und durch nochmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle farblos erhalten wird. Die Ausbeute an einmal umkrystallisirtem Product beträgt 50 bis 60 g des Trichlorpurins. Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Salz enthält Krystallwasser, das aber nicht bestimmt werden konnte, weil schon bei 100° Zersetzung unter starker Färbung eintritt. Auch die wässerige Lösung des Salzes färbt sich schnell roth. Durch Zusatz von Jodwasserstoff wird dies verhindert, wenn die Temperatur nicht über 60° steigt. Mit Silbernitrat wird aus der wässerigen Lösung sofort Chlorsilber gefällt. — Das *Hydrochlorat* wird aus dem Jodhydrat durch Behandlung der mit etwas Salzsäure versetzten 4 proc. wässerigen Lösung mit überschüssigem Chlorsilber und Abdampfen bei 40° im Vacuum erhalten und scheidet sich aus der auf ein Fünftel eingedampften Lösung als farbloses Krystallpulver ab. Es zeigt nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $C_4H_{10}N_4PO_3Cl$, enthält also H_2O weniger als das Jodhydrat. Das Hydrochlorat krystallisirt weniger gut als jenes. Seine wässerige Lösung färbt sich schon bei niederer Temperatur schön roth, dann tiefroth und beim Kochen entsteht ein schwarzer, amorpher Niederschlag unter Umschlag der Purpurfärbung in schmutziges

[1]) Berl. Akad. Ber. 1897, S. 932—935.

Braunroth. Verdünntes Alkali löst das Salz sofort, beim Erwärmen tritt unter Rothfärbung Ammoniakentwickelung ein und schliefslich schlägt die Färbung in Braun um. Die ammoniakalische Lösung ist erst farblos, wird aber bald violettroth und schliefslich von der Farbe einer Kaliumpermanganatlösung. Auch Barytwasser löst die Salze zuerst farblos, beim Erwärmen tritt Rosafärbung und dann ein Niederschlag, wahrscheinlich Baryumphosphat, auf. Ammoniakalische Silberlösung wird von den Salzen schon in der Kälte reducirt. Die alkalische Lösung färbt sich mit Fehling'scher Lösung sofort dunkelviolett, nimmt beim Kochen verschiedene Farbentöne an und scheidet einen schmutzigen Niederschlag ab. Natriumnitritlösung färbt die Lösung des Hydrochlorats sofort dunkel und scheidet bald einen dunkel gefärbten Niederschlag ab. Durch einstündiges Erwärmen mit 10 Thln. 14 proc. Salzsäure wird das Hydrochlorat völlig zerstört unter Bildung von viel Chlorammonium und Phosphorsäure. Verfasser betrachtet daher die beschriebenen Salze als Derivate der Hydurinphosphorsäure, $C_4H_7N_4,PO_3H_2$, und diese den Amidophosphorsäuren analog als Derivat eines hypothetischen Hydurins, $C_4H_8N_4$. Die leichte Verwandlung der Hydurinphosphorsäure in stark gefärbte Producte erinnert an die Murexidbildung aus Alloxan etc. und noch mehr an die Farbstoffbildung bei der Reduction des Adenins und Hypoxanthins. *Tf.*

Carl Goldschmidt. Ueber wasserlösliche Urate organischer Basen [1]). — Anschliefsend an seine früheren Veröffentlichungen [2]) theilt Verfasser mit, dafs das Piperidin, das Aethylamin und das Propylamin mit Harnsäure Salze bilden, die sich spielend leicht in Wasser lösen. Von grofser Bedeutung für die Behandlung der Harnsäureerkrankungen des menschlichen Organismus scheint das Aethylamin zu sein, da das Piperidin giftig und das Propylamin sehr theuer ist. Die Wasserlöslichkeit der Urate der primären aliphatischen Amine scheint proportional mit der Anzahl der Methylgruppen zu wachsen. *Th.*

C. Mordhorst. Die Entstehung und Auflösung der Harnsäureverbindungen aufserhalb und innerhalb des menschlichen Körpers [3]). — In jeder alkalischen Flüssigkeit verbindet sich die Base mit der zugesetzten Harnsäure zu einem harnsaure Salze. Bei Uebersättigung der Lösung mit diesem Salze fällt dasselbe als zunächst ganz kleine Kügelchen, „Kugelurate", aus, die durch

[1]) Chemikerzeit. 21, 544. — [2]) Daselbst, S. 44, 460. — [3]) Daselbst, Rep. 117—118.

Verschmelzung sich vergröfsern. Neutrales harnsaures Natron bildet immer nur Kugelurate, die sich allmählich in die nadelförmigen sauren harnsauren Urate verwandeln. Zusatz von phosphorsaurem, kohlensaurem, borsaurem und essigsaurem Natron zu mit Harnsäure gesättigter halbnormaler Natronlauge giebt einen Niederschlag von Kugeluraten. *Wr.*

K. Weber und B. Tollens. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnsäure[1]). — Eine Verbindung von Formaldehyd und Harnsäure ist zuerst von Pott[2]) analysirt worden, der sie erhielt, indem er Harnsäure in 40 proc. Formaldehyd löste, das Filtrat zum Syrup eindampfte und diesen mit Alkohol versetzte; er fand die Zusammensetzung $C_7H_8N_4O_5$. Die Verfasser haben durch Erhitzen von Harnsäure mit 50 g 40 proc. Formaldehyd am Rückflufskühler innerhalb fünf Stunden 22 g Harnsäure in Lösung bringen können. Beim Stehen des erkalteten Filtrats schied sich ein krystallinisches, in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliches Product aus, welches bei längerem Behandeln mit heifsem Wasser Formaldehyd abgiebt und Harnsäure zurückbildet. Die nicht umkrystallisirte, sowie die einmal aus heifsem Wasser umkrystallisirte Substanz gab auf die Formel $C_7H_8N_4O_5$ (Harnsäure + 2 Formaldehyd) stimmende Zahlen. Aus der Mutterlauge wurde durch Abdampfen, Versetzen mit Alkohol und Aether, Verreiben des ausgefallenen Gummis mit Alkohol, dann mit Alkohol und Aether und Trocknen über Schwefelsäure, ein gelbes, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver gewonnen, das bei fortgesetztem Trocknen Formaldehyd abgiebt und dessen Analysenzahlen auf eine Verbindung von 1 Mol. Wasser mit 4 bis 5 Mol. Formaldehyd stimmen. Beim Lösen und Kochen mit Wasser verliert es Formaldehyd und wandelt sich in die beschriebene *Diformaldehydharnsäure* um. Von letzterer wurden ein *Baryumsalz*, $(C_7H_7N_4O_5)_2Ba$, und ein *Calciumsalz*, $C_7H_6N_4O_5Ca$, als gelatinöse Niederschläge erhalten, indem die Lösung der Säure in genau 1 Mol. Kalilauge mit Chlorbaryum, resp. Chlorcalcium gefällt wurde. *Tf.*

C. F. Boehringer und Söhne. Darstellung von Harnsäure und ihren Alkylderivaten aus den entsprechenden Pseudoharnsäuren[3]). — Harnsäure und ihre Alkylderivate können aus den entsprechenden Pseudoharnsäuren durch Erwärmen der wässerigen Lösung der Pseudoverbindung bei Gegenwart von Mineralsäuren

---

[1]) Ann. Chem. **299**, 340—346. — [2]) Vgl. Centralbl. f. d. med. Wissenschaften **32**, 54. — [3]) D. R.-P. Nr. 94282; Patentbl. **18**, 750.

gewonnen werden. Der Verlauf der Reaction ist hierbei in vielen Fällen nahezu quantitativ. *Tf.*

Emil Fischer. Verfahren zur Darstellung alkylirter Harnsäuren [1]). — E. Fischer hat ein vereinfachtes Verfahren zur Darstellung alkylirter Harnsäuren angegeben. Bei der Alkylirung der Harnsäure auf nassem Wege kann man sie anstatt in Lösung, nur in befeuchtetem Zustande anwenden. An Stelle der Alkalisalze lassen sich auch die Salze schwacher anorganischer Säuren (Kohlensäure, Borsäure, Phosphorsäure) oder organischer Säuren (Essigsäure) verwenden, und auch hier genügt es, die Harnsäure in der Flüssigkeit zu suspendiren. *Wr.*

Emil Fischer. Darstellung alkylirter Harnsäuren [2]). — An Stelle der im Hauptpatente verwendeten Halogenalkyle lassen sich zur Alkylirung der Harnsäure auch die Alkylester anderer Säuren, insbesondere der Salpetersäure, Schwefelsäure, Benzolsulfosäure und Isäthionsäure verwenden. *Tf.*

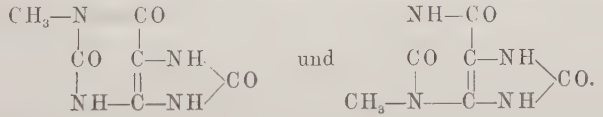
Emil Fischer. Verfahren zur Darstellung alkylirter Harnsäuren [3]). — Emil Fischer giebt ein Verfahren an, nach welchem Alkalisalze der Harnsäure und ihrer ersten Alkylverbindungen in wässeriger Lösung mit Jodalkylen bis zu Tetraalkylderivaten alkylirt werden können. *Wr.*

Wolf von Loeben. Ueber δ-Methylharnsäure [4]). — Diese einzige bisher noch unbekannte Monomethylharnsäure entsteht durch Condensation von Harnstoff mit *Methylisodialursäure*, $C_3H_8N_2O_5$. Letztere wurde aus nach Lehmann [5]) dargestellter Methylisobarbitursäure erhalten, indem diese in Wasser suspendirt, mit der auf 1 Mol. berechneten Menge Brom auf einmal versetzt und unter Kühlung bis zur völligen Lösung geschüttelt wurde. Etwas überschüssiges Brom wird jetzt mit Aether entfernt, dann wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Silbercarbonat digerirt, bis eine stark mit Salpetersäure angesäuerte Probe keinen Niederschlag mit Silbernitrat mehr liefert. Bei raschem Eindunsten im Vacuum scheidet sich die Methylisodialursäure in rosettenartig angeordneten Krystallen aus. Die Säure krystallisirt auch aus der Lösung in Alkohol, von dem sie ziemlich leicht aufgenommen wird, mit 1 Mol. Wasser aus. In Wasser löst sie sich leicht auf, zerfliefslich ist sie in reinem Zustande nicht. Mit Barythydrat giebt die Säure einen veilchenblauen Niederschlag.

---

[1]) Patentbl. **18**, 394. — [2]) Daselbst, S. 785; Zusatz zum D. R.-P. Nr. 91811. — [3]) Patentbl. **18**, 273. — [4]) Ann. Chem. **298**, 181—187. — [5]) JB. f. 1889, S. 701.

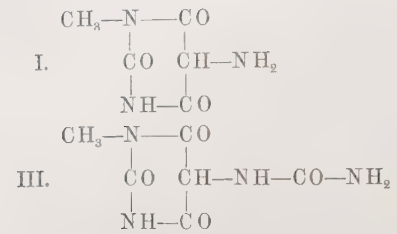
— *δ-Methylharnsäure*, $C_6H_6N_4O_3 + H_2O$. — Gleiche Theile Methylisodialursäure und Harnstoff werden mit einander verrieben und in die sechsfache Menge 50° warmer concentrirter Schwefelsäure eingerührt, wobei unter Erwärmung auf 100° und Gasentwickelung Lösung eintritt. Man kühlt sofort ab und giefst in die zehnfache Menge kalten Wassers, wobei ein schweres braunes Pulver ausfällt. Man löst es in 500 bis 600 Thln. heifsen Wassers, setzt einige Tropfen Kaliumpermanganatlösung zu und kocht einige Zeit mit Thierkohle. Die Säure fällt dann beim Erkalten und Stehen in harten, sandigen, schwach gelblichen, mikroskopischen Prismen mit scharf ausgebildeten Kanten aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wird sie rein weifs. Sie verliert ihr Krystallwasser nicht bei 100°, wohl aber bei 150°, liefert die Murexidreaction und konnte durch Oxydation mit Bleisuperoxyd nach Liebig und Wöhler[1]) in ein *Methylallantoin*, $C_5H_8N_4O_3$, vom Schmelzp. 246° übergeführt werden. Die zuerst von Hill[2]) dargestellte, später von E. Fischer α-Methylharnsäure genannte isomere Säure lieferte bei der Oxydation ein Methylallantoin vom Schmelzp. 225° und unterscheidet sich von der neuen Säure auch im Krystallwassergehalt und in der Löslichkeit. Die Hill'sche Säure enthält nur $^1/_2$ Mol. Wasser und löst sich in 262 Thln. siedenden Wassers, während die neue Säure davon 527 Thle. erfordert. Da für das Methyl in der β- und γ-Methylharnsäure durch E. Fischer die Stellung 9 resp. 7 festgestellt ist, bleibt für die α- und δ-Säure die Wahl zwischen folgenden Formeln:



Tf.

Emil Fischer und Hans Clemm. Ueber 1-Methyl- und 1,7-Dimethylharnsäure[3]). — Die beiden Säuren sind bei der directen Methylirung der Harnsäure bisher nicht beobachtet. Sie lassen sich aber leicht aus den entsprechenden Pseudoharnsäuren gewinnen. Diese können aus Monomethylalloxan, erhältlich durch Oxydation des Theobromins mit Chlor, gewonnen werden, indem man es durch schwefligsaures Ammoniak resp. schwefligsaures Methylamin in 1-Methyl- (I.) resp. 1,7-Dimethyluramil (II.) überführt, welche beide durch Kaliumcyanat in die zugehörigen Pseudoharnsäuren übergehen (III. und IV.):

[1]) Ann. Chem. **26**, 245. — [2]) JB. f. 1876, S. 769. — [3]) Ber. **30**, 3089—3097.



Die Wasserabspaltung aus letzteren kann sowohl zur 1-Methyl- als zur 3-Methylharnsäure und sowohl zur 1,7-Dimethyl- als zur 3,7-Dimethylharnsäure führen, je nachdem sich an derselben das Carbonyl 4 oder 6 betheiligt. Der Versuch ergab, dafs jedenfalls in weit überwiegender Menge 1-Methyl- und 1,7-Dimethylharnsäure gebildet werden. Damit sind sämmtliche zu erwartende Monomethylharnsäuren und fünf von den sechs möglichen Dimethylharnsäuren bekannt. — *Monomethylalloxan* wird am besten aus Dimethylalloxantin durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure dargestellt. Das letztere wird durch Behandlung des Productes der Oxydation von Theobromin mit Kaliumchlorat und Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gewonnen und aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt. Das Methylalloxan, $C_5H_6N_2O_5$, scheidet sich in farblosen, derben Krystallen ab, welche sich bei 100° schwach röthen und bei 156° unter Zersetzung schmelzen. — Methyluramil, $C_5H_7N_3O_3$. — 4 Thle. Methylalloxan werden mit 12 Thln. einer concentrirten Lösung von Ammonsulfit, bereitet durch Sättigen von 18 proc. Ammoniak mit schwefliger Säure und Neutralisiren mit demselben Ammoniak, sechs Stunden auf 80° erwärmt. Zuerst tritt Lösung ein, dann gesteht die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, bestehend aus einer Verbindung des Methylalloxans mit Ammonsulfit. Bei weiterem Erhitzen wird diese in methylthionursaures Salz umgewandelt. Nach dem Erkalten wird das Salz abfiltrirt, mit der fünffachen Menge Salzsäure übergossen, mit gasförmiger Salzsäure unter Kühlung gesättigt, dann fünf Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt, die Salzsäure im Vacuum bei höchstens 60° abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Es bleibt Methyluramil als farblose, lockere Masse in einer Ausbeute von 65 Proc. des angewendeten Alloxans zurück. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in farblosen, schiefen Blättchen, welche sich feucht leicht röthlich färben und dem Dimethyluramil[1]) sehr ähnlich sind. — *1-Methylpseudoharn-*

[1]) Techow, Ber. 27, 3087.

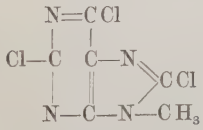
säure, $C_6H_8N_4O_4$. 1 Thl. Methyluramil, 1 Thl. Kaliumcyanat und 3 Thle. Wasser werden im Wasserbade erhitzt. Die zuerst entstehende dunkelrothe Lösung entfärbt sich nach fünf bis zehn Minuten und beim Abkühlen krystallisirt das Kaliumsalz der Methylpseudoharnsäure, welche direct ausfällt, wenn die Lösung mit etwas mehr als der auf das verwendete Cyanat berechneten Menge Salzsäure versetzt wird. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Säure färbt sich bei 200° roth und schmilzt nicht ganz constant bei 220° unter Zersetzung. Sie löst sich in ungefähr 35 Thln. siedenden Wassers und krystallisirt beim Erkalten sofort in farblosen, feinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen. — *1-Methylharnsäure*, $C_6H_6N_4O_3$, entsteht beim Erhitzen von 1-Methylpseudoharnsäure mit der neunfachen Menge 20 proc. Salzsäure zum Sieden. Zuerst tritt theilweise Lösung ein, dann scheidet sich das Product krystallinisch ab. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird erkalten gelassen, der Niederschlag in verdünnter heifser Natronlauge gelöst, filtrirt und mit Säuren gefällt. Der Niederschlag beträgt etwa 80 Proc. der angewandten Pseudoharnsäure. Er ist aber noch nicht ganz reine Methylharnsäure und wird daher zweckmäfsig ins Magnesiumsalz verwandelt. 12 g rohe Säure werden in 1 Liter heifsen Wassers suspendirt und durch Zusatz von Ammoniak gelöst, dann mit einer Lösung von 20 g krystallisirtem Magnesiumchlorid, 28 g Chlorammonium, 260 ccm Wasser und 140 g 18 proc. Ammoniak versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Magnesiumsalz in farblosen, feinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen ab, welche nach zwölfstündigem Stehen filtrirt und aus 90 Thln. siedenden Wassers umkrystallisirt werden. Beim Zersetzen dieses Salzes mit überschüssiger Salzsäure fällt reine 1-Methylharnsäure in feinen, zu garbenförmigen Aggregaten vereinigten mikroskopischen Nädelchen aus, welche lufttrocken bei 150° nicht ganz 2 Proc. an Gewicht verlieren. Die Säure beginnt bei 400° sich zu bräunen und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Sie löst sich erst in 2050 Thln. siedenden Wassers, beim Erkalten der Lösung fällt langsam ein feines Krystallpulver. Aus der Lösung in überschüssigem Alkali fällt Kohlensäure das saure Kaliumsalz in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen aus. Aus der Lösung in warmem Ammoniak fällt beim Wegkochen des letzteren die freie Säure aus. Das Barytsalz fällt, wenn die Säure in heifsem Barytwasser gelöst wird, beim Erkalten als krystallinische Masse aus. Chlorcalcium fällt aus der ammoniakalischen Lösung einen krystallinischen, aus kugeligen Aggregaten bestehen-

den Niederschlag. Silbernitrat giebt mit der kalten Ammoniaklösung einen amorphen Niederschlag, der bald schwarz wird. Das *Magnesiumsalz*. $C_{12}H_{10}N_8O_6Mg$, $7H_2O$, verliert sein Wasser völlig bei 200°. Von Salpetersäure oder Chlorwasser wird die Methylsäure ebenso rasch wie die Harnsäure oxydirt; sie liefert starke Murexidreaction und kann überhaupt leicht mit Harnsäure verwechselt werden. Die von W. v. Loeben[1]) beschriebene δ-Methylharnsäure unterscheidet sich von dem Präparate des Verfassers durch weit gröfsere Löslichkeit in Wasser und durch den Gehalt an Krystallwasser. Da die Wahrscheinlichkeit der Existenz einer fünften Methylharnsäure nicht sehr grofs ist, vermuthet Verfasser, dafs jener ein Gemenge von 3-Methyl- und 1-Methylharnsäure unter den Händen gehabt habe. — Zur *Umwandlung der 1-Methylharnsäure in 1,3-Dimethylharnsäure* wird 1 g derselben in 1 ccm Normalkalilauge gelöst und mit 0,8 g Jodmethyl bei 50° eine Stunde geschüttelt. Aus der Lösung fällt dann beim Uebersättigen mit Salzsäure ein krystallinisches Pulver in guter Ausbeute aus, das aber noch kleine Mengen unveränderter Monomethylverbindung enthält. Es wird mit der 80fachen Menge heifsen Wassers ausgekocht, wobei letztere gröfstentheils zurückbleibt. Die beim Erkalten des Filtrats krystallisirende Säure wird noch zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Die Dimethylharnsäure verlor bei 110° 1 Mol. Krystallwasser und zeigte sich identisch mit der aus Dimethylalloxan bereiteten γ-Dimethylharnsäure. Beide schmelzen bei raschem Erhitzen erst bei 410° unter totaler Zerstörung (früher war 370° angegeben). — *1,7-Dimethylharnsäure*, $C_7H_8N_4O_3$. 5 Thle. 33 proc. Methylaminlösung werden unter Eiskühlung mit schwefliger Säure gesättigt, die Flüssigkeit mit derselben Methylaminlösung neutralisirt und mit 3 Thln. gepulvertem Methylalloxan vier Stunden auf 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Ganze mit 15 Thln. concentrirter Salzsäure versetzt und unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dann wird fünf bis zehn Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Probe starke Schwefelsäurereaction liefert, endlich im Vacuum bei höchstens 60° abgedampft. Beim Auslaugen des Rückstandes mit kaltem Wasser bleibt ein Gemenge von Methyluramil und Dimethyluramil zurück. Woher der Gehalt an ersterem stammt, ist nicht entschieden. Das Gemenge wurde, wie oben beschrieben, direct auf Pseudoharnsäure verarbeitet. Das Product ist ein Gemenge von Dimethylpseudoharnsäure und Methylpseudoharnsäure

[1]) Vgl. vorstehendes Referat.

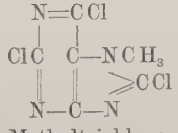
und diese wurden wiederum nicht getrennt, sondern direct durch Erhitzen mit 8 Thln. 20 proc. Salzsäure in die Harnsäure übergeführt. Dabei krystallisirt in der Hauptsache Dimethylharnsäure aus, beim Auskochen mit 120 Thln. Wasser bleibt etwas Monomethylverbindung zurück. Aus dem Filtrat krystallisirt die Dimethylharnsäure in mikroskopisch sehr dünnen, beiderseits zugespitzten, häufig sternförmig verwachsenen Prismen, welche zur weiteren Reinigung noch in das *Kaliumsalz*, $C_7H_7N_4O_3K_3H_2O$, übergeführt werden. Aus der heifsen Lösung von 10 g Säure in 52 ccm Normalkali und 50 ccm Wasser fällt das Salz beim Erkalten in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen. Es verliert bei 100° sein Krystallwasser und färbt sich bei 400° schwach gelblich, ohne zu schmelzen. Die aus diesem Salz bereitete reine Säure schmilzt gegen 39° unter Zersetzung und löst sich in etwa 130 Thln. siedenden Wassers völlig auf. Eine durch längeres Kochen mit zur Lösung unzureichenden Wassermengen hergestellte Lösung ergab einmal die Löslichkeit 1 : 105, ein anderes Mal 1 : 114. Aus heifsem Wasser krystallisiren die beschriebenen mikroskopischen Prismen oder auch Tafeln. Warmes Ammoniak nimmt die Säure leicht auf, bei genügender Concentration fällt beim Erkalten das Ammoniaksalz in feinen, biegsamen Nädelchen. Bei längerem Kochen der Lösung wird das Salz zersetzt. Das Barytsalz krystallisirt aus heifsem Wasser in zweigartigen Formen. Die ammoniakalische Lösung liefert mit Silbernitrat eine farblose, gallertartige Fällung, die sich beim Kochen stark schwärzt, wenn überschüssiges Silbersalz vorhanden ist. *Tf.*

Emil Fischer. Ueber die beiden Methyltrichlorpurine[1]). — Die nähere Untersuchung der früher beschriebenen[2]) beiden Methyltrichlorpurine



α-Methyltrichlorpurin
9-Methyltrichlorpurin

und



β-Methyltrichlorpurin
7-Methyltrichlorpurin

bildet eine Vorstudie zur Synthese der natürlichen Xanthinkörper[3]). Sie betrifft das Verhalten beider Substanzen gegen Alkalien und das der zweiten gegen Ammoniak. — *Verhalten des 7-Methyltrichlorpurins gegen Alkalien.* Wurde 1 g der fein gepulverten Ver-

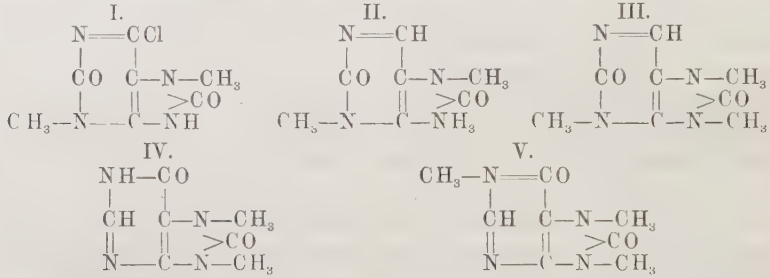
[1]) Ber. **30**, 1846—1859. — [2]) JB. f. 1884, S. 509; Ber. **28**, 2488. — [3]) Dieser JB., S. 1622.

bindung mit 10 ccm Normalkalilauge andauernd stark geschüttelt, so war sie nach drei Stunden völlig gelöst und beim Ansäuern fiel *7-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin* vom Schmelzp. 268° krystallinisch aus. Rascher wirkt Kalilauge bei 100°, doch ist das Product dann weniger rein. Ebenfalls sehr rasch wirkt alkoholisches Kali, welches bei niederer Temperatur das in Stellung 8 befindliche Chloratom durch Aethoxyl ersetzt, so dafs *7-Methyl-8-äthoxy-2,6-dichlorpurin* entsteht. 2 g 7-Methyltrichlorpurin werden in 300 ccm Alkohol gelöst, auf 3° abgekühlt und mit 100 ccm einer 7 proc. Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol versetzt. Es entsteht sofort ein Niederschlag; nach viertelstündigem Stehen in Eis wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und der Niederschlag einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Bei 100° getrocknet, zeigte er die Zusammensetzung $C_8H_6N_4OCl_2$. Die Verbindung schmilzt bei 185 bis 186° (corr.) ohne Zersetzung und läfst sich in kleiner Menge unzersetzt destilliren. Sie ist in heifsem Wasser schwer löslich; 1 g verlangt zur Lösung etwa 33 ccm heifsen Alkohols, 10 ccm heifsen Wassers und 5 ccm heifsen Chloroforms. Beim Erkalten krystallisiren meist feine Nadeln. In kalten Alkalien unlöslich, wird sie beim Kochen mit solchen unter Umsetzung gelöst. Dafs die Aethoxygruppe in Stellung 8 steht, erhellt aus dem Uebergang in das eben genannte 7-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin beim Erwärmen mit der 19fachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,19. Das Product scheidet sich nach drei Minuten langem Kochen beim Verdünnen mit Wasser in quantitativer Ausbeute ab, besafs den Schmelzp. 265° und wurde durch Ueberführung in das *7,9-Dimethyl-8-oxy-dichlorpurin* und das Dimethyloxydiäthoxypurin identificirt. — Wirkt alkoholisches Kali bei höherer Temperatur auf das Methyläthoxydichlorpurin ein, so tritt ein weiteres Chloratom aus und es entsteht das *7-Methyl-6,8-diäthoxy-2-chlorpurin*, welches besser aus 7-Methyltrichlorpurin direct dargestellt wird, indem man 5 g desselben mit 50 ccm einer 7 proc. alkoholischen Kalilauge 10 bis 15 Minuten auf 30 bis 40° erwärmt und tüchtig schüttelt. Man verdünnt dann mit Wasser, filtrirt das ungelöst bleibende Product ab und krystallisirt es aus heifsem Alkohol, dann aus heifsem Essigester um. Es zeigt bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N_4O_2Cl$ und schmilzt bei 194 bis 195° (corr.). 1 g braucht zur Lösung etwa 40 ccm siedenden Alkohol oder 8 ccm heifses Chloroform. In heifsem Eisessig ist es noch leichter, in Benzol etwas schwerer löslich als in Chloroform. Aus Alkohol krystallisiren ziemlich dicke Prismen. In heifsem Wasser ist die Substanz schwer löslich, gegen heifse

Alkalilauge ist sie beständiger, als die Monoäthoxyverbindung. Beim Erwärmen mit 24 Thln. Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 tritt erst Lösung ein und dann scheidet sich *7-Methyloxyäthoxychlorpurin*, $C_8H_9N_4O_2Cl$, ab, welches nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt wird oder in verdünntem Ammoniak gelöst und durch Wegkochen desselben gefällt wird. Es schmilzt bei 270 bis 271° ohne Zersetzung, ist in heifsem Wasser sehr schwer, leichter in heifsem Alkohol, noch leichter in heifsem Aceton löslich und krystallisirt in Nadeln. Die Alkalisalze werden aus der wässerigen Lösung durch concentrirtes Alkali krystallinisch gefällt. — Das zweite Aethyl wird aus dem 7-Methyl-6,8-diäthoxy-2-chlorpurin bei der Behandlung mit concentrirtem Jodwasserstoff herausgenommen und gleichzeitig wird dabei das Halogen durch Wasserstoff ersetzt. Es entsteht also *7-Methyl-6,8-dioxypurin*. Die Diäthoxyverbindung löst sich in der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,19 bei gewöhnlicher Temperatur und bald tritt Reaction unter Jodbildung ein. Man fügt Jodphosphonium zu und schüttelt bei 20 bis 25° etwa drei Stunden, verdampft, löst das zurückbleibende Jodhydrat in verdünntem heifsem Ammoniak, verdampft wieder, laugt den Rückstand mit kaltem Wasser aus und krystallisirt ihn aus heifsem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mehrmals um. Man erhält hübsch ausgebildete, schräg abgeschnittene Säulen oder Platten der Zusammensetzung $C_6H_6N_4O_2$. Die Substanz beginnt gegen 400° sich zu bräunen, schmilzt bei raschem Erhitzen und sublimirt gleichzeitig theilweise. Sie verlangt zur Lösung etwa 80 Thle. siedendes Wasser, 50 Thle. kochenden Eisessig und 1500 Thle. heifsen Alkohol. In starker warmer Salzsäure löst sie sich leicht, beim Erkalten krystallisiren kleine Nadeln des Hydrochlorats. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 löst und oxydirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. In Ammoniak und Alkalien ist die Substanz leicht löslich. Die ammoniakalische Lösung wird von Silbernitrat amorph gefällt. Das Barytsalz krystallisirt aus heifsem Wasser, worin es sich ziemlich leicht löst, in glänzenden Nadeln. Im Gegensatz zum Xanthin und seinen Homologen liefert das 7-Methyl-6,8-dioxypurin beim Behandeln mit Chlor kein Alloxan, also auch keine Murexidreaction. — Der Beweis für die Structur des Körpers wurde durch die Methylirung erbracht, es entsteht dabei ein mit dem Caffeïn isomeres *Trimethyldioxypurin*, welches auch aus dem früher beschriebenen[1])

[1]) JB. f. 1884, S. 510; Ber. 38, 2487.

α-Dimethyldioxypurin durch Methylirung gewonnen wird. Das ebenfalls früher beschriebene β-Dimethyldioxypurin[1]) entsteht durch Reduction des aus 3,7-Dimethylharnsäure bereiteten Dimethyldioxychlorpurins, für welches aus der zuvor beschriebenen Theobrominsynthese Formel I. folgt, so dafs dem β-Dimethyldioxypurin und dem daraus gebildeten Trimethyldioxypurin die Formeln II. und III. zugehören. Die entsprechenden α-Verbindungen haben nun erwiesenermafsen ein Sauerstoffatom in Stellung 8, somit bleiben für sie nur die Formeln IV. und V.:



1-7-9-Trimethyl-6-8-dioxypurin, $C_8H_{10}N_4O_2$. — Die Methylirung des α-Dimethyldioxypurins geht in alkalischer Lösung bei 100° mit Jodmethyl glatt von statten. Die klare Lösung wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Chloroform ausgekocht und der Chloroformextract aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. In gleicher Weise (2 Mol. Normalkalilauge und 2 Mol. Jodmethyl) gelingt die Darstellung des Trimethyldioxypurins aus dem 7-Methyl-6-8-dioxypurin. Die Verbindung bildet Nadeln und ist dem Caffeïn ziemlich ähnlich, sie schmilzt bei 235 bis 236° (corr.), löst sich leicht in heifsem Chloroform und heifsem Wasser, weit schwerer in heifsem Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien gefällt. Das Aurochlorat krystallisirt beim Versetzen der Lösung der Base in der siebenfachen Menge 12 proc. Salzsäure mit concentrirter Goldchloridlösung in gelben Nadeln, löst sich in heifsem Wasser leicht auf und wird durch Salzsäure gefällt. Lufttrocken scheint es 2 Mol. Krystallwasser zu haben. Im Gegensatz zum Caffeïn liefert das 1-7-9-Trimethyl-6-8-dioxypurin nicht die Murexidprobe. — *3-7-9-Trimethyl-2-8-dioxypurin*, $C_8H_{10}N_4O_2$, wird nach der eben beschriebenen Methode aus β-Dioxydimethylpurin erhalten. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol, in welchem es sich wie in Wasser und in warmem Chloroform leicht löst, in schönen, häufig kugelförmig vereinigten Nadeln, welche gegen 240°

[1]) JB. f. 1884, S. 510; Ber. **38**, 2487.

zu sintern beginnen und bei 254° (corr.) schmelzen. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien gefällt. Das Aurochlorat, $C_8H_{10}N_4O_2 . HAuCl_4$, bildet gelbe Nadeln, welche sich in heifsem Wasser leicht lösen und im Gegensatz zum entsprechenden Salz des vorhergehend beschriebenen Isomeren beim Erkalten rasch auskrystallisiren. Es schmilzt bei raschem Erhitzen ungefähr bei 233 bis 235° (uncorr.) unter Zersetzung. Im Uebrigen unterscheidet sich die Base von der isomeren durch die gröfsere Löslichkeit in Wasser und den höheren Schmelzpunkt. Die Murexidprobe liefert sie nicht. — *Verhalten des 9-Methyltrichlorpurins gegen Alkalien.* Wässeriges Alkali wirkt in der Kälte nicht auf diese Verbindung ein, wohl aber in der Siedehitze. Beim Kochen mit der zehnfachen Menge Normalkalilauge erfolgt in wenigen Minuten Lösung und beim Ansäuern fällt ein Gemenge verschiedener Körper als feines Krystallpulver aus, in welchem durch weitere Methylirung das *9-Methyl-8-äthoxy-1-6-dichlorpurin* nachgewiesen werden konnte. Letzteres entsteht glatter, wenn man 1 g des 9-Methyldichlorpurins in 300 ccm Alkohol löst, auf 5° abkühlt und 5 ccm einer 7 proc. alkoholischen Kalilauge zufügt. Bei Zimmertemperatur ist die Reaction nach einer halben Stunde unter Chlornatriumabscheidung beendigt. Man setzt 100 ccm Wasser zu, übersättigt schwach mit Essigsäure und verdampft den Alkohol im Vacuum. Die Aethoxyverbindung scheidet sich krystallinisch ab, sie wird in warmem Benzol gelöst und durch Petroläther in Nädelchen abgeschieden. Sie zeigt die Zusammensetzung $C_7H_6N_4OCl_2$, beginnt bei 148° weich zu werden und schmilzt bei 154° (corr.), löst sich in etwa $2^1/_2$ Thln. warmem Benzol, 20 Thln. heifsem Alkohol und 1850 Thln. siedendem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in langen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entwickelte sich Chloräthyl und es schied sich *Methyloxydichlorpurin* als krystallinische Masse ab, welche den früher beobachteten Schmelzp. 284° (corr.) zeigte und durch Methylirung der alkalischen Lösung bei 100° in *7-9-Dimethyl-8-oxy-2-6-dichlorpurin* übergeführt werden konnte. Wird das 9-Methyl-8-äthoxy-2-6-dichlorpurin mit alkoholischem Kali gekocht, so entsteht *9-Methyldiäthoxychlorpurin*, $C_{10}H_{13}N_4O_2Cl$, welches aus 9-Methyltrichlorpurin direct erhalten wird, wenn 1 g desselben in 25 ccm heifsem Alkohol gelöst und mit 0,5 g Kali in alkoholischer Lösung eine Viertelstunde am Rückflufskühler gekocht wird. Wenn dann in 40 ccm heifses Wasser gegossen wird, so fällt das Product beim Erkalten als Krystallbrei. Es wird aus heifsem Alkohol um-

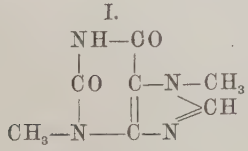
krystallisirt, von dem es wie von Essigester zur Lösung 5 bis 6 Thle. benöthigt; von kochendem Wasser sind 4000 Thle., von kochendem Benzol etwa 2 Thle. nothwendig. Die Verbindung schmilzt bei 149 bis 150° (corr.). In kalter concentrirter Salzsäure löst sie sich leicht auf, beim Erwärmen fällt ein neues Product vom Schmelzp. 264° in feinen Nadeln. — *Aminoderivate des 7-Methyltrichlorpurins*[1]). — Sättigt man die heifse Lösung des 7-Methyltrichlorpurins in 25 Thln. Alkohol mit gasförmigem Ammoniak, so fällt nach kurzer Zeit eine Aminoverbindung als gelbes Krystallpulver aus, welcher Verfasser die Structur eines *7-Methyl-8-amino-2-6-trichlorpurins* zuweist in der Voraussetzung, dafs das Ammoniak an der gleichen Stelle angreife, wie das Alkali. Das Rohproduct wird in 15 Thln. heifser 20 proc. Schwefelsäure gelöst, die Flüssigkeit mit Thierkohle gekocht und mit Ammoniak neutralisirt, wobei ein farbloses Pulver von der Zusammensetzung $C_6H_5N_5Cl_2$ ausfällt. Das Methylaminodichlorpurin zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, unter Aufblähen, Entwickelung von Salzsäure und Bildung glänzender Kohle. In heifsem Alkohol ist es schwer, noch schwerer in Wasser, Ammoniak und Alkalien löslich. Mit Mineralsäuren bildet es gegen Wasser unbeständige Salze, welche aus den heifsen verdünnten Säuren in Nadeln krystallisiren. Bei der Reduction mit der zehnfachen Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium bei Wasserbadtemperatur bildet sich das Jodhydrat des *7-Methyl-8-aminopurins*, welches beim Verdampfen krystallinisch zurückbleibt und durch Ammoniak zersetzt wird. Die Base wird in salzsaurer Lösung mit Thierkohle behandelt, durch Ammoniak abgeschieden und aus viel heifsem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet derbe, glänzende Prismen von der Zusammensetzung $C_6H_7N_5$, welche sich erst bei hoher Temperatur zersetzen. Sie lösen sich in 104 Thln. heifsen Wassers und scheiden sich beim Erkalten rasch wieder ab. In Alkali ist die Base unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Sie liefert nicht die Murexidreaction. Die Salze sind wasserbeständig. Hydrochlorat und Sulfat sind in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, weit schwerer das Nitrat, welches sich aus der heifsen Lösung rasch in eigenthümlich verwachsenen, knollenartigen Krystallen abscheidet. Das Aurochlorat ist in heifser verdünnter Salzsäure leicht löslich und erscheint beim Erkalten in grofsen, gelben Spiefsen oder kleinen, wetzsteinähnlichen Krystallen; beim Kochen mit Wasser wird es unter

[1]) Gemeinschaftlich mit Friedrich Jacoby bearbeitet.

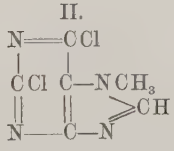
Abscheidung eines Oels zerlegt, durch Salzsäure aber wieder regenerirt. Das leichter lösliche Chloroplatinat krystallisirt in feinen gelbrothen Nadeln. — *7-Methyl-8-amino-2-6-dioxypurin*, $C_6H_7N_5O_2$. Wird das 7-Methylaminodichlorpurin mit der 40fachen Menge concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 120° geschüttelt, so tritt Lösung ein. Man erhitzt dann eine Stunde auf 130°, filtrirt das ausgeschiedene Hydrochlorat auf Glaswolle, wäscht mit Salzsäure, löst in warmer verdünnter Natronlauge und übersättigt mit Essigsäure. Die erst entstehende Gallerte wird durch kurzes Kochen in ein farbloses Krystallpulver verwandelt, welches bei hoher Temperatur verkohlt, ohne zu schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in warmer, verdünnter Schwefelsäure, welche beim Erkalten das Sulfat in feinen, biegsamen Nadeln krystallisiren läfst. Schwerer löslich ist das Chlorhydrat, das in feinen, sternförmig vereinigten Nadeln krystallisirt. Von reinem Wasser werden beide Salze zerlegt. Warme Salpetersäure oxydirt rasch zu Alloxan, so dafs die Verbindung im Gegensatz zu den sauerstofffreien Derivaten die Murexidreaction liefert. In warmen, verdünnten Alkalien ist das Methylaminodioxypurin leicht löslich und bildet Salze mit 1 Aeq. Metall. Das Natriumsalz scheidet sich in der Kälte bei längerem Stehen einer concentrirten Lösung in grofsen, gut ausgebildeten Krystallen ab, welche, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $C_6H_6N_5O_2Na$, $2H_2O$ haben und bei 115° ihr Krystallwasser verlieren. Die wässerige Lösung des Salzes reagirt stark alkalisch. Die concentrirte Lösung des Methylaminodioxypurins im Ammoniak scheidet beim Kochen Base ab, mit Silbernitrat liefert sie einen weifsen, amorphen Niederschlag. *Tf.*

Emil Fischer. Synthese des Heteroxanthins und Paraxanthins[1]). — Die Synthese geht vom Theobromin (I.) aus, welches durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid unter Abspaltung einer Methylgruppe in das sehr reactionsfähige 7-Methyl-2-6-dichlorpurin (II.) umgewandelt wird. Das letztere liefert mit Salzsäure erhitzt 7-Methylxanthin, identisch mit Heteroxanthin (III.):

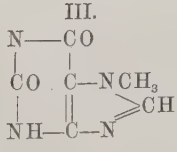
I.



II.



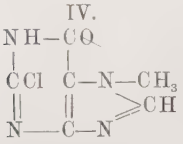
III.



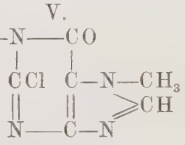
[1]) Ber. 30, 2400—2415.

Durch Alkali wird aus dem Methyldichlorpurin (II.) das 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin (IV.) gebildet, das durch Methylirung in 1-7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin (V.) übergeht. Letzteres endlich liefert mit Salzsäure erhitzt 1-7-Dimethylxanthin (VI.), identisch mit Paraxanthin:

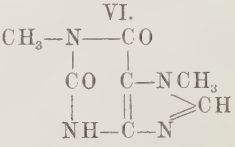
IV.



V.



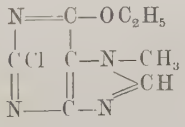
VI.



Die Richtigkeit der Formel (IV.) ergiebt sich aus der Reducirbarkeit der betreffenden Verbindung zu 7-Methyl-6-oxypurin, welches als ein Monomethylhypoxanthin aufgefafst werden mufs, da es bei weiterer Methylirung in das Krüger'sche Dimethylhypoxanthin übergeht. Auch die Ueberführbarkeit des 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurins in ein Methylaminoxypurin, welches bei der Oxydation reichlich Guanidin liefert, endlich die analoge Ueberführbarkeit des 1-7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurins in ein bei der Oxydation Methylguanidin lieferndes Dimethylaminooxypurin sind Beweise für die Richtigkeit der angeführten Formeln. — *7-Methyl-2-6-dichlorpurin*, $C_6H_4N_4Cl_2$ (Formel II.). 10 g Theobromin werden mit 100 g Phosphoroxychlorid drei Stunden unter Schütteln auf 140° erhitzt, dann das Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestillirt und unter Kühlung 150 ccm Wasser zugesetzt. Es krystallisirt Methyldichlorpurin neben alkalilöslichen Producten, welche mit verdünnter Natronlauge entfernt werden. Das Product wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Es schmilzt bei 199 bis 200° (corr.), bildet feine, farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche von heifsem Wasser etwa 70, von siedendem Alkohol etwa 30 Thle. zur Lösung verlangen. In kaltem Alkali sind sie nicht löslicher als in Wasser. Beim Erhitzen mit 2 Thln. Phosphorpentachlorid und 4 Thln. Phosphoroxychlorid auf 170° geht die Substanz in Methyltrichlorpurin[1]) vom Schmelzp. 155 bis 157° über, welches beim Kochen mit Salzsäure das bei ungefähr 268° schmelzende 7-Methyl-8-oxy-2-6-dichlorpurin[1]) liefert. — Zur Ueberführung in *Heteroxanthin* wird das 7-Methyl-2-6-dichlorpurin mit 10 Thln. concentrirter Salzsäure drei Stunden auf 120 bis 125° erhitzt und die gelbliche Lösung verdampft. Das zurückbleibende krystallisirte Hydrochlorat wird durch Abdampfen mit Ammoniak zersetzt und die Base aus heifsem Wasser unter

[1]) Ber. **28**, 2488.

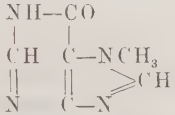
Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in das gut krystallisirende Natronsalz verwandelt und dieses wieder durch Essigsäure zersetzt. Die dann erhaltene Substanz zeigte völlige Uebereinstimmung mit dem Heteroxanthin[1]) in der Zusammensetzung des Natronsalzes und dem Verhalten beim Erhitzen. Während Bondzynski und Gottlieb für ihr Heteroxanthin den Schmelzp. 341 bis 342° angeben, fand Verfasser, dafs sowohl dieses als das neue Präparat keinen constanten Schmelzpunkt zeigt. Die Löslichkeit in kochendem Wasser fand Verfasser 1 : 142, während Bondzynski und Gottlieb an einem nicht ganz reinen Präparat (Schmelzp. 310°) 1 : 109 gefunden hatten. Mit der Formulirung des Heteroxanthins als 7-Methylderivat steht die von Krüger und Salomon nachgewiesene Spaltung in Sarcosin im Einklang. Die von Bondzynski und Gottlieb beobachtete Bildung des Heteroxanthins aus Theobromin beim Durchgang durch den thierischen Organismus entspricht also dem Verlauf der beschriebenen Synthese, d. h. es wird in beiden Fällen das gleiche Methyl abgespalten. Da auch im Paraxanthin dieses Methyl fehlt, so hält es Verfasser für wahrscheinlich, dafs jenes dem Caffeïn der Genufsmittel in analoger Weise entstammt. — 7-Methyläthoxychlorpurin, $C_4H_9N_4ClO$, entsteht, wenn 1 g Methyl-2-6-dichlorpurin in 45 ccm Alkohol heifs gelöst, rasch durch Kühlung zur Krystallisation gebracht und mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 20 ccm Alkohol bei Zimmertemperatur anderthalb Stunden lang geschüttelt wird. Die Krystallmasse wird dann abfiltrirt, durch Wasser vom Kochsalz getrennt und aus 100 Thln. heifsem Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisiren feine Nadeln vom Schmelzp. 240°, welche sich in etwa 800 Thln. kochenden Wassers lösen und in verdünnten Alkalien unlöslich sind. Bei längerem Kochen mit letzteren tritt Zersetzung ein und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° im geschlossenen Rohr wird unter Abspaltung von Aethyl und Chlor Heteroxanthin gebildet. Die Stellung der Aethylgruppe in dem 7-Methyläthoxychlorpurin ist noch nicht sicher ermittelt, Verfasser hält aber folgende Formel



[1]) Krüger und Salomon, Zeitschr. physiol. Chem. 21, 169 und Bondzynski und Gottlieb, Ber. 28, 1113.

für wahrscheinlich. — *7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin*, $C_6H_5N_4OCl$, entsteht, wenn 10 g Methyldichlorpurin in 100 ccm kochenden Wassers suspendirt und mit 4 g Natriumhydroxyd, in wenig Wasser gelöst, geschüttelt wird. Die entstandene Lösung wird gekühlt und mit Essigsäure übersättigt, wobei 95 Proc. der Theorie an Methyloxychlorpurin ausfallen. Dasselbe enthält aber noch eine chlorreichere Beimengung, von der es durch Ueberführung in das Barytsalz befreit wird. 1 Thl. des Rohproductes wird in 40 Thln. heifsen Wassers suspendirt, mit einer Lösung von 1 Thl. krystallisirtem Barythydrat in 10 Thln. Wasser gekocht und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Baryumsalz in feinen Prismen fast vollständig aus und wird aus 45 Thln. Wasser umkrystallisirt. Es zeigt annähernd die Zusammensetzung $(C_6H_4N_4OCl)_2Ba + 3H_2O$. Aus der mit Essigsäure übersättigten heifsen Lösung des Salzes fällt beim Erkalten das Methyloxychlorpurin in langen weifsen Nadeln und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein. Es beginnt bei 310° sich gelb zu färben und wird bei weiterem Erhitzen immer dunkler. Es löst sich in etwa 150 Thln. siedenden Wassers und 250 Thln. kochenden Alkohols. Die Methylirung des Körpers mit Kalilauge und Jodmethyl führt neben einem nicht näher untersuchten Product zu dem *1-7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin*, $C_7H_7N_4OCl$. 5 g reines Methyloxychlorpurin werden in 30 ccm Normalkalilauge gelöst und mit 5 g Jodmethyl bei 80 bis 90° im geschlossenen Rohr geschüttelt, wobei sich das Dimethylderivat bald in feinen Nadeln abzuscheiden beginnt. Nach drei Viertelstunden läfst man erkalten und filtrirt. Ein zweites Product bleibt in der Mutterlauge. Das rohe Dimethyloxychlorpurin wurde mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen und aus 50 Thln. heifsen Wassers umkrystallisirt. Es schmilzt dann bei raschem Erhitzen gegen 270° unter Gasentwickelung, löst sich in 50 Thln. siedenden Wassers, ist also leichter löslich als die Monomethylverbindung. Von concentrirter Salzsäure wird es leicht aufgenommen. Bei zweieinhalbstündigem Erhitzen der Lösung in 10 Thln. concentrirter Salzsäure auf 125 bis 130° wird *1-7-Dimethylxanthin*, *Paraxanthin*, $C_7H_8N_4O_2$ (Formel VI.), gebildet. Dasselbe bleibt beim Verdampfen der Lösung zurück. Es wird in etwa 15 Thln. heifsen Wassers und der nöthigen Menge Aetznatron gelöst und durch Zusatz überschüssiger Natronlauge und Erkaltenlassen das Natronsalz zur Krystallisation gebracht. Letzteres wird mit Essigsäure zersetzt und das abgeschiedene Paraxanthin aus 25 Thln. heifsen Wassers umkrystallisirt. Dasselbe wurde mit einem von

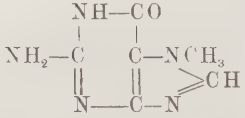
Salomon[1]) aus Harn dargestellten Präparate direct verglichen und identisch befunden. Beide Proben schmelzen bei 298 bis 299°. [Kossel[2]) hat für sein Paraxanthin den Schmelzp. 284° angegeben.] Auch in der Art der Krystallisation aus wässeriger Lösung, dann in der Löslichkeit in heifsem Wasser (1 : 24) und in den Eigenschaften des in kalter Natronlauge schwer löslichen Natronsalzes, das bei 10 bis 15° an der Luft getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_7O_2N_4Na + 4H_2O$ zeigt, wurde völlige Uebereinstimmung constatirt. Durch Schütteln des Paraxanthins (0,5 g) mit Normalkalilauge (2,9 ccm) und Jodmethyl (0,4 g) im geschlossenen Rohr bei 100° wird das Paraxanthin in *Caffein* übergeführt, das sich aus der erkalteten Reactionsflüssigkeit direct abscheidet. — *7-Methyl-6-oxypurin, 7-Methylhypoxanthin,*



entsteht aus 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin durch Erwärmen mit der achtfachen Menge concentrirtester Jodwasserstoffsäure auf 60 bis 70° unter häufigem Schütteln und Zusatz von Jodphosphonium. Nach einer halben bis drei Viertelstunden wird die farblose Lösung verdampft und das zurückbleibende, krystallinische, leicht lösliche jodwasserstoffsaure Methyloxypurin durch Lösen in 20 Thln. Wasser, Entfärben mit Thierkohle, Versetzen mit 2 Thln. Bleicarbonat und längeres Kochen in die freie Base übergeführt, welche nach Entfernung geringer Mengen Blei durch Schwefelwasserstoff, Behandlung mit Thierkohle und Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade als farblose krystallinische Masse zurückbleibt. Sie wurde in 120 Thln. siedenden Alkohols gelöst und krystallisirte aus der eingeengten Lösung in feinen Nadeln, welche bei 355° nicht ganz constant und unter Gasentwickelung schmelzen. In Wasser ist sie recht leicht löslich, die Lösung reagirt neutral. Das Nitrat scheidet sich aus warmer, salpetersaurer Lösung in grofsen, compacten Krystallen ab. Silbernitrat liefert mit der wässerigen Lösung einen weifsen Niederschlag, der sich in warmer, verdünnter Salpetersäure löst und beim Erkalten als feines Krystallpulver wieder erscheint. Das Chloroplatinat des Methylhypoxanthins ist in warmem, salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich und krystallisirt in rothen, compacten

[1]) JB. f. 1883, S. 1445; f. 1885, S. 659. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **13**, 302.

Krystallen. Das Aurochlorat ist schwerer löslich. Es krystallisirt langsam in meist korallenförmigen Krystallaggregaten. Bei raschem Abkühlen bildet es zunächst kleine, büschelförmig verwachsene Nadeln, die sich aber leicht, besonders bei gelindem Erwärmen, in ein körniges gelbes Pulver verwandeln. — Bei der Methylirung in methylalkoholischer Lösung (2 g Base, 20 ccm Wasser, 20 ccm Methylalkohol, 2 g Jodmethyl, 1 At. Natriummethylat) bei 76 bis 80° geht das Methylxanthin in das Dimethylhypoxanthin über, welches von Krüger durch Methylirung des Hypoxanthins nach der gleichen Methode gewonnen worden ist. Aus der stark eingedampften Reactionsflüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Jodnatriumverbindung des Dimethylhypoxanthins, $C_6H_6N_4O + NaJ + 3H_2O$, in Nadeln ab. — *7-Methyl-2-amino-6-oxypurin, 7-Methylguanin:*



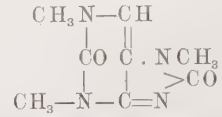
entsteht aus der 2-Chlorverbindung bei sechsstündigem Erhitzen mit der zwölffachen Menge bei 5° gesättigten wässerigen Ammoniaks auf 150°. Die Reactionsmasse wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, in verdünnter Natronlauge gelöst und die mit Essigsäure versetzte Flüssigkeit auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, wobei der Niederschlag krystallinisch wird. Zur weiteren Reinigung kann das Hydrochlorat dienen, das aus heifser, verdünnter Salzsäure in Nadeln oder Prismen krystallisirt. Die daraus regenerirte Base krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr feinen Nadeln und ist, im Exsiccator getrocknet, wasserfrei. Rasch erhitzt, beginnt sie gegen 390° sich zu färben und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Sie löst sich in etwa 900 Thln. kochenden Wassers, in Alkohol weit schwieriger. In heifser, verdünnter Salpetersäure löst sich die Base schwerer als in Salzsäure, das Nitrat krystallisirt in eisblumenartigen Aggregaten. Das Sulfat ist leicht löslich und krystallisirt in feinen, biegsamen Nadeln, welche sich in der Flüssigkeit spontan in eine derbe, aus mikroskopischen, langgestreckten, häufig sechsseitigen Plättchen bestehende Krystallmasse verwandeln. Das Chloroplatinat fällt aus kalter Lösung in feinen, gelben Nadeln, diese lösen sich beim Erwärmen, aber meist fällt dann rasch ein anderes, viel schwerer lösliches Salz als gelbes Krystallpulver aus. Das Aurochlorat fällt in sehr feinen, gelben Nadeln, löst sich beim Erwärmen leicht und krystallisirt

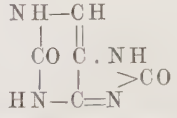
dann in langen, biegsamen, gelbrothen Nadeln. Von verdünnten Alkalien wird die Base, allerdings nicht momentan, schon in der Kälte gelöst und durch Kohlensäure wieder gefällt. Aus sehr concentrirter Natronlauge krystallisirt das Natronsalz in sehr feinen Nadeln. Warmes wässeriges Ammoniak löst die Base leichter als reines Wasser. Diese Lösung liefert mit Silbernitrat einen amorphen, farblosen Niederschlag. Aus der salpetersauren Lösung der Base fällt Silbernitrat ebenfalls einen amorphen Niederschlag, der aber aus warmer, verdünnter Salpetersäure in feinen Nädelchen krystallisirt. Bei der Oxydation der Base (1,5 g) mit 20 proc. Salzsäure (10 ccm) und Kaliumchlorat (1 g) unter Kühlung entsteht eine klare Lösung, welche im Vacuum bei 45 bis 50° eingedampft wurde. Der Rückstand wurde mit Alkohol extrahirt, der Alkohol verdampft und die wässerige Lösung des Extracts nach Neutralisation mit Natronlauge durch Natriumpikrat gefällt. Der Niederschlag war *Guanidinpikrat* in einer Menge von 25 Proc. der Theorie. — *1-7-Dimethyl-2-amino-6-oxypurin, 1-7-Dimethylguanin*, $C_7H_9N_5O$, entsteht aus 1-7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin (1 g) durch sechsstündiges Erhitzen mit 50 ccm 18 proc., wässerigem Ammoniak auf 130 bis 135°. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt. Die Base enthält Krystallwasser, das aber schon im Vacuum über Schwefelsäure entweicht. Die wasserfreie Substanz schmilzt zwischen 343 und 345° (corr.) und entwickelt bei wenig höherer Temperatur lebhaft Gas. Das Nitrat scheidet sich aus der sehr concentrirten warmen Lösung beim Erkalten in kleinen, farblosen, meist plattenartigen Krystallen ab. Das Sulfat und Hydrochlorat krystallisiren in Nadeln oder Prismen. Das Chloroplatinat ist auch in heifsem Wasser ziemlich schwer löslich (schwerer als das entsprechende Salz des 3-7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurins), und krystallisirt in hellgelben, feinen Nadeln. Das in kaltem Wasser schwer lösliche Chloraurat krystallisirt in gelben Nadeln oder langen, schmalen Blättern. — Die Oxydation von 0,5 g der Base mit 30 ccm 20 proc. Salzsäure und 25 g Natriumchlorat lieferte *Methylguanidin*, welches als Pikrat, $C_8H_{10}N_6O_7$, analysirt wurde. Das letztere krystallisirte aus heifsem Wasser in langen, gelben Blättern vom Schmelzp. 200° (nach Brieger 192°). *Tf.*

Emil Fischer. Ueber die Constitution des Caffeïns, Xanthins und verwandter Basen[1]). — Vor 14 Jahren hat Emil Fischer für das Caffeïn und Xanthin Formeln 1. und 2. aufgestellt[2]):

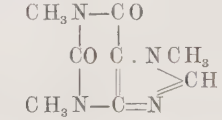
---

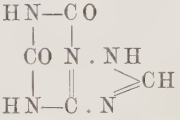
[1]) Ber. **30**, 549—559. — [2]) Ann. Chem. **215**, 313.

1. 

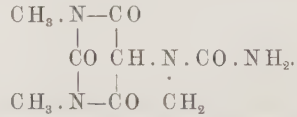
2. 

es hat sich aber aus seinen neuen Untersuchungen erwiesen, dafs die von Medicus[1]) auf dem speculativen Wege aufgestellten Formeln 3. und 4. vorzuziehen sind:

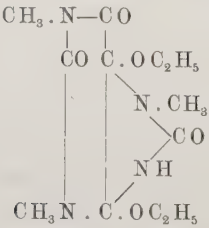
3. 

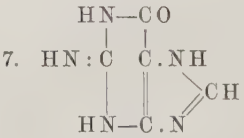
4. 

Den Beweis dafür liefern folgende Beobachtungen. Das Hydroxycaffeïn entsteht leicht, ähnlich der Harnsäure, aus der entsprechenden Pseudoharnsäure 5., welche synthetisch aus dem bisher unbekannten Trimethyluramil erhalten wird:

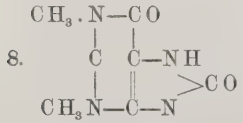
5. 

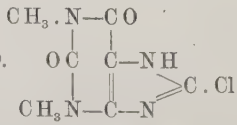
Wenn man die Methylirung des Hydrocaffeïns durch Schütteln der wässerig-alkalischen Lösung mit Jodmethyl bewerkstelligt, so entsteht Tetramethylharnsäure. Das Hydrocaffeïn läfst sich auch direct aus der Harnsäure durch Methylirung in wässerig-alkalischer Lösung gewinnen. Das Diäthoxyhydroxycaffeïn erhält jetzt die Formel 6. Für Guanin Formel 7.:

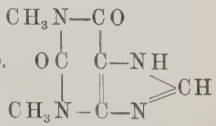
6. 

7. 

Für die Synthese des Theophyllins ergiebt sich jetzt Schema 8., 9., 10.:

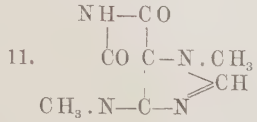
8. 
γ-Dimethylharnsäure

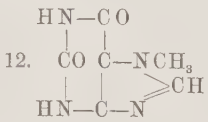
9. 
Chlortheophyllin

10. 
Theophyllin.

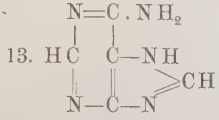
[1]) Ann. Chem. **175**, 243.

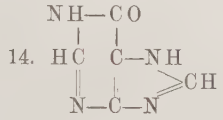
Fischer hat die Synthese des Theobromins aus der ϑ-Dimethylharnsäure ausgeführt und glaubt, dafs dieser Base die Formel 11. zukommt. Dem Heteroxanthin kommt die Formel 12. zu:



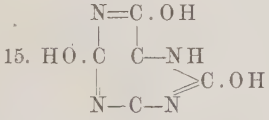


Dem Adenin, dessen Synthese Fischer ebenfalls gelungen ist, schreibt er Formel 13. zu. Da das Adenin durch salpetrige Säure in Hypoxanthin verwandelt wird, so ergiebt sich für letzteres die Formel 14.:

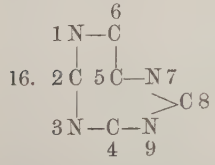


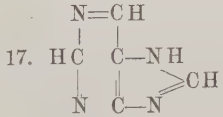


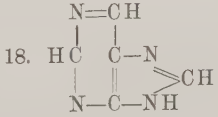
Alle diese Formeln können durch die tautomeren ersetzt werden, z. B. Harnsäure 15.:



Fischer wird in Zukunft bei den sauerstoffhaltigen Producten die Imidformel, dagegen bei den Basen vom Typus des Guanins die tautomeren Formeln mit einer NH_2-Gruppe benutzen. Alle Körper der Xanthin- und Hypoxanthinreihe, ebenso wie die Harnsäure leitet Fischer von einer Wasserstoffverbindung $C_5N_4H_4$ 17., 18. mit dem Kohlenstickstoffkern 16. ab, welche als *Purin* bezeichnet wird:







Darauf basirt Fischer die Nomenclatur, welche er in der Zukunft anzuwenden gedenkt. Hypoxanthin wird als Oxypurin, Harnsäure als Trioxypurin bezeichnet. Um die Stellung der Substituenten zu markiren, sind die neun Glieder des Purinkerns numerirt. Zum Schlufs weist Fischer darauf hin, dafs die Betrachtung der Um-

wandlungen der Purinkörper für die physiologische Chemie von hoher Bedeutung ist. *Wr.*

Emil Fischer u. O. Bromberg. Notiz über Caffeïdincarbonsäure[1]). — Nach den Beobachtungen von Maly u. Andreasch[2]) wird das Caffeïn durch kalte verdünnte Alkalien in Caffeïdincarbonsäure verwandelt, welche als Syrup erhalten wird. In 5 Thln. Eisessig gelöst und mit dem vierfachen Volumen Benzol versetzt, scheidet sie sich, wahrscheinlich mit Essigsäure verbunden, in schönen farblosen Nadeln ab, die bei 127 bis 130° schmelzen. Beim Erhitzen der Caffeïdincarbonsäure mit der sechsfachen Menge Phosphoroxychlorid entsteht das Caffeïn. *Wr.*

H. Trillich und H. Göckel. Beiträge zur Kenntnifs des Kaffees und der Kaffeesurrogate[3]). — Das Resumé dieser ausführlichen Arbeit ist in Kürze: 1. Beim Siedepunkt des Lösungsmittels verlangt 1 Thl. Caffeïn 339,2 Thle. Aether, 19,2 Thle. Benzol, 6,4 Thle. Chloroform, 23,9 Thle. Essigäther zur Lösung. 2. Caffeïn kann man bei 100° trocknen, es sublimirt erst bei 105°, beim Eindampfen mit Wasser entstehen keine Verluste. 3. Durch Magnesiumoxyd und Ammoniak wird Caffeïn nicht verändert, während Calciumoxyd bedeutende Verluste bedingt. 4. Der Kaffee bezw. die zu extrahirende Substanz mufs aufs Feinste zerrieben sein, zweckmäfsig ist Durchfeuchtung. 5. Die bei allen Methoden gewonnenen Extracte müssen noch aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden; selbst diese Extracte sind noch mehr oder minder verunreinigt. 6. Statt in Papierpatronen zu extrahiren, empfiehlt sich Ausschüttelung im Scheidetrichter oder Kochen am Rückflufskühler. 7. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ist das sicherste Mittel zur genauen Ermittelung des Caffeïngehaltes der Extracte. 8. Das von den Verfassern modificirte Socolof'sche Verfahren giebt die besten und höchsten Ergebnisse. 9. Die in der Literatur angegebenen Caffeïnzahlen sind meist falsch und gar nicht zutreffend ist die Forderung von Kornauth, wonach ein Kaffee mindestens 1,9 Proc. Caffeïn enthalten müsse. Das modificirte Socolof'sche Verfahren zur Bestimmung des Caffeïns ist folgendes: 10 g fein gemahlener, nicht getrockneter Kaffee werden in einem Scheidetrichter mit Glaswollfilter mit Ammoniak befeuchtet, nach halbstündigem Stehen mit 200 ccm Essigäther übergossen und unter öfterem Umschwenken zwölf

[1]) Ber. **30**, 219—221. — [2]) JB. f. 1883, S. 1332. — [3]) Forschungsber. über Lebensm. **4**, 78—88; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1248.

Stunden stehen gelassen. Nach dem Abfiltriren wäscht man dreimal mit je 50 ccm Essigäther nach, destillirt dann den Essigäther ab, kocht den Rückstand mit Magnesiamilch, filtrirt und verdampft schliefslich zur Trockne. Man löst dann mit Essigäther oder Chloroform das Caffeïn, filtrirt, dampft in einer gewogenen Schale ab und wägt das Caffeïn oder bestimmt seinen Stickstoff und berechnet daraus das Caffeïn. *Tr.*

James W. T. Knox und Albert B. Prescott. The caffein compound in Kola[1]). — Nach einer Zusammenstellung der bisher ausgeführten Untersuchungen der *Kola*frucht wird eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Coffeins mittelst Jodlösung beschrieben, die gute Resultate giebt. Untersuchungen mit dieser Methode ergaben in verschiedenen Proben einen Gesammtgehalt an freien und gebundenen Alkaloiden von 2,7 bis 3,664 für 100 Theile Trockensubstanz. Das *Kolanin*, welches bisher für ein Glycosid gehalten wurde, ist nach den Untersuchungen von Knox und Prescott ein Gemenge von gerbsaurem Coffeïn und wenig gerbsaurem Theobromin. *Ld.*

Karl Dieterich. Ueber die Werthbestimmung der Kolanufs und des Kolaextractes[2]). — Verfasser giebt einen sehr ausführlichen Bericht über die Bestandtheile der Kolanufs und die verschiedenen Methoden, die in der Literatur zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile angeführt sind. Auf Grund einer Reihe von Versuchen giebt Verfasser zur Bestimmung der Gesammtalkaloide, des Coffeïns und Theobromins in der Kolanufs eine Methode an, die normale Werthe liefert. Zu diesem Zwecke werden 10 g der fein geraspelten Droge, die mit etwas Wasser gleichmäfsig befeuchtet ist, mit 10 g ungelöschtem Kalk (gekörnt) gemischt und im Soxhlet'schen Apparate mit Chloroform ausgezogen. Der Auszug wird annähernd zur Trockne gebracht, der Rückstand in sehr gelinder Wärme mit 20 ccm Normalsalzsäure aufgenommen, die Lösung filtrirt, nachgewaschen und, nachdem sie stark ammoniakalisch gemacht ist, dreimal mit je 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird dann vorsichtig abgedunstet und nach dem Trocknen bis zum constanten Gewichte die Menge des Gesammtalkaloides bestimmt. Zur Bestimmung des freien und gebundenen Coffeïns unter gleichzeitiger Bestimmung des Fettes werden 10 g der fein geraspelten trockenen Droge mit 10 g grobem gereinigtem Sandpulver zwei Stunden mit

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 63—90. — [2]) Pharm. Zeitg. **42**, 647—650.

Chloroform extrahirt. Die Chloroformlösung wird verdunstet und getrocknet und das Gesammtgewicht von Fett und freiem Coffeïn bestimmt. Man kocht dann diese Mischung mit Wasser aus, filtrirt die Lösung, wäscht nach, verdunstet die wässerige Lösung, nimmt das Rohcoffeïn mit 20 ccm Normalsalzsäure auf, filtrirt, verseift mit Ammoniak, schüttelt mit Chloroform aus, verdunstet den Chloroformauszug, trocknet den Rückstand bis zum constanten Gewicht und berechnet den Gehalt an freiem Coffeïn. Die Menge des freien Coffeïns von derjenigen des Gemenges von Fett und Coffeïn abgezogen, giebt die Menge des vorhandenen Fettes. Die Menge des gebundenen Coffeïns erhält man, wenn man das freie Coffeïn von dem Gesammtalkaloid abzieht. Zur Identificirung der Kolanufs, besonders in Pulverform, empfiehlt Verfasser folgende Reaction: 20 g Pulver werden mit 10 g Magnesia usta gemischt, mit verdünntem Spiritus befeuchtet und dann bei geringer Wärme mit 100 g verdünntem Alkohol extrahirt, am besten durch 12stündiges Stehen. Bringt man dann das Filtrat in ein weites 10 cm breites Glas, so zeigt die Flüssigkeit eine blaugrüne Fluorescenz. Diese Reaction tritt nur bei ungeröstetem Kolapulver ein. *Tr.*

G. L. Spencer. Notiz über Caffeïn[1]). — Verfasser zeigt, dafs Caffeïn nach vier- bis fünfmaligem Ausschütteln mit Chloroform aus der etwas Schwefelsäure enthaltenden Lösung durch Chloroform nicht vollständig entzogen wird und sich sowohl durch die Murexidprobe, als auch durch das von Gomberg empfohlene Wagner'sche Reagens noch nachweisen läfst. Es wird deshalb siebenmaliges Ausschütteln empfohlen. Die nach verschiedenen Methoden ausgeführten Bestimmungen des Caffeïns in Thee lehren, dafs die sogenannte Gomberg'sche Methode zufriedenstellende Resultate giebt und der sogenannten gravimetrischen Methode vorzuziehen ist, die nicht einer so allgemeinen Anwendbarkeit fähig ist als die Gomberg'sche. *Tr.*

L. Graf. Ueber den Zusammenhang von Caffeïngehalt und Qualität bei chinesischem Thee[2]). — Nach Kellner sollen bei Theesorten derselben Herkunft die feineren Marken mehr Caffeïn enthalten als die geringeren. Die jungen Theeblätter geben die besten Marken, mit fortschreitendem Wachsthum vermindert sich der Caffeïngehalt. Verfasser fand dies bei seinen Untersuchungen

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 279—281. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. **4**, 88—89; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1248—1249.

bestätigt. Zur Caffeïnbestimmung im Thee werden 5 g fein gemahlener Thee viermal mit je 250 ccm Wasser ausgekocht. Nach jeder Kochung und Absitzenlassen wird heifs filtrirt mittelst einer besonderen, vom Verfasser beschriebenen Filtrirvorrichtung, alsdann wurden die wässerigen Extracte zur Entfernung des Tannins mit überschüssigem Bleiessig versetzt, die Fällung abfiltrirt und mit heifsem Wasser nachgewaschen. Die erkaltete, nochmals filtrirte Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an, entfernt durch Schwefelwasserstoff das Blei, dampft das Filtrat von Schwefelblei unter Zusatz von Natriumacetat auf 40 ccm ein und schüttelt dann viermal mit je 80 ccm Chloroform aus. Die Chloroformauszüge werden nach dem Filtriren von Chloroform befreit und der Rückstand schliefslich auf 98° gebracht. *Tr.*

C. C. Keller. Die Bestimmung des Caffeïns im Thee[1]). — In einem weithalsigen Scheidetrichter werden 6 g getrockneter Thee mit 120 g Chloroform übergossen und nach Zufügen von 6 ccm 10proc. Ammoniak eine halbe Stunde geschüttelt. Nach dem Klären läfst man genau 100 g (= 5 g Thee) in ein tarirtes Kölbchen ab, verdunstet das Chloroform, benetzt den Rückstand mit 3 bis 4 ccm absolutem Alkohol und kocht diesen rasch wieder weg unter Mithülfe eines Handgebläses, so dafs der Rückstand in drei bis vier Minuten trocken ist. Durch letztere Behandlung tritt eine gewisse Schichtung ein, indem das gelöste Chlorophyll sich an den Wandungen festsetzt und das Caffeïn sich in weifsen Krusten darüber abscheidet und der Lösung leichter zugänglich wird. Die Trennung erfolgt dann durch ein kochendes Gemisch von 7 Thln. Wasser und 3 Thln. Alkohol, worauf sich nach Zusatz von 20 ccm Wasser und Schütteln das Chlorophyll zusammenballt, abfiltrirt und mit 10 ccm Wasser nachgewaschen wird. Die filtrirte Caffeïnlösung wird eingedunstet und das Caffeïn gewogen. Es kann durch Lösen in kochendem Alkohol und Fällen mit Petroläther noch weiter gereinigt werden. Die Verfahren von Hilger und Fricke, Hager, Mulder-Waage und Georges gaben niedrigere Werthe als dieses Verfahren. Verfasser untersuchte ca. 50 Theesorten. Den gröfsten Caffeïngehalt zeigte ein Pecco, nämlich 4,24 Proc., den kleinsten, 1,78 Proc., ein Hijsanthee. Grüner Thee ist ärmer als schwarzer. *Bl.*

A. Hilger u. A. Juckenack. Zur Bestimmung des Caffeïns im Kaffee und Thee[2]) (Vorläufige Mittheilung). — 20 g Material

---

[1]) Ber. Pharm. **7**, 105—112; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1134—1135. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. **4**, 49—50; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 775.

werden fein gemahlen, mit 900 g Wasser einige Stunden aufgeweicht und unter Wasserersatz längere Zeit ausgekocht. Nach Abkühlen auf 60 bis 80° wird mit 75 g Liquor Aluminii acetici und unter Rühren mit 1,9 g Natriumbicarbonat versetzt, wieder fünf Minuten gekocht und nach Erkalten auf 1020 g verdünnt. Es wird filtrirt, 750 g Filtrat (15 g Substanz) mit 10 g gefälltem, gepulvertem Aluminiumhydroxyd und etwas mit Wasser zu Brei zerschütteltem Filtrirpapier versetzt, eingedampft, ausgetrocknet und im Soxhlet mit Chlorkohlenstoff erschöpft. Es bleibt nach Abdestilliren des Chlorkohlenstoffs ganz weifses Caffeïn zurück, das getrocknet und gewogen wird. Bei genauen Bestimmungen wird der Stickstoff desselben nach Kjeldahl ermittelt und daraus wasserfreies Caffeïn berechnet. Durch Titration erhält man 2 bis 4 mg niedrigere Zahlen, als durch Wägung. Der angewandte Chlorkohlenstoff mufs rein sein. Käuflicher wird mehrfach erst mit Sodalösung, dann mit Wasser geschüttelt, getrocknet und fractionirt. *Bl.*

A. Juckenack und A. Hilger. Ueber die Bestimmung des Caffeïns im Kaffee und Thee[1]). — Vergleichende Untersuchungen ergaben Uebereinstimmung der nach obigem Verfahren bei Rohkaffee gewonnenen Resultate mit den mittelst der Verfahren von Trillich, sowie Forster erzielten. Hingegen geben diese Verfahren bei gebranntem Kaffee zu hohe Zahlen. *Bl.*

A. Forster und R. Riechelmann. Zur Bestimmung des Caffeïns im Kaffee[2]). — Da die Verfasser nach dem Hilgerschen Verfahren nie ein rein weifses Caffeïn erhielten, extrahirten sie den Kaffeeabsud mit Chloroform und bestimmten den Stickstoff im Extract nach Kjeldahl. Nach zehnstündigem Extrahiren in einem eigenen, abgebildeten Apparat ist alles Caffeïn entzogen. Besondere Versuche erwiesen, dafs sonst kein stickstoffhaltiger Körper gelöst wird. In dem mit Chloroform erschöpften wässerigen Absud befindet sich noch ein die Alkaloidreactionen gebender, die Murexidprobe jedoch nicht zeigender Körper, unlöslich in Aether, Chloroform, Ligroin, den Verfasser als braunes Oel gewannen. Er ist vielleicht identisch mit dem Caffearin von Paladino. Zur Ausführung der Caffeïnbestimmung werden 20 g Kaffee viermal mit je 200 g Wasser ausgekocht, die Lösungen kalt auf 1 Liter ergänzt und filtrirt. 600 ccm des alkalisch gemachten

[1]) Forschungsber. über Lebensm. **4**, 145; Ref.: Chemikerzeit. **21**, 174. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 129—131; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1259—1260.

Filtrats werden mit Chloroform erschöpft, im Extract wird der Stickstoff ermittelt und daraus das Caffeïn berechnet. *Bl.*

E. Tassily. Sur quelques propriétés de la caféine [1]). — Das wasserhaltige *Caffeïn* verliert sein Krystallwasser noch nicht vollständig bei 150°, bei welcher Temperatur es sich schon zu verflüchtigen beginnt. Das wasserfreie Caffeïn verliert bei 110° nichts vom Gewichte, während das wasserhaltige 6,93 Proc. verliert. Das Caffeïn verflüchtigt sich nicht mit den Wasserdämpfen auf dem Wasserbade. Kalk zersetzt das Caffeïn in wässeriger Lösung bei 100° unter Bildung von Ammoniak; Magnesia hat diese Wirkung nicht. Die Theilung des Caffeïns zwischen seine Lösungsmittel wird bei Gegenwart von Extractivstoffen abnorm. *Ld.*

E. Tassilly. Ueber die Bestimmung des Caffeïns im Kaffee [2]). — Verfasser kritisirt die vorhandenen Methoden. *Bl.*

E. Tassilly. Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des Caffeïns im Kaffee [3]). — Es wird ein wässeriger Auszug aus 10 g Kaffee hergestellt, was Verfasser eingehend beschreibt. Die Lösung wird zur Trocknifs gebracht, der Rückstand mit einigen Grammen verdünnter Schwefelsäure verrührt und mit kochendem Wasser erschöpft. Aus der schwach schwefelsauren Lösung kann das Caffeïn mittelst Chloroform extrahirt werden, entweder nach Eindampfen mit 20 g Quarzsand und 2 g Magnesia, oder direct aus der mit Ammoniak versetzten Lösung durch Ausschütteln. *Bl.*

G. L. Spencer. Analyse und Prüfung des Thees und seiner Fälschungen [4]). — Theïnbestimmung: 3 g gepulverter Thee werden in einem 300 ccm-Kolben mit 250 ccm Wasser unter Zusatz von Paraffin zur Vermeidung des Schäumens 30 Minuten gekocht. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit 3 ccm Bleiessig versetzt, zur Marke aufgefüllt und filtrirt. 50 ccm des Filtrats werden mit Schwefelwasserstoff entbleit, das Theïn wird aus dem Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt, bei 75° getrocknet und gewogen. Gesammtstickstoff wird nach Kjeldahl, Albuminstickstoff nach Stutzer, Gerbstoff, Asche und Feuchtigkeit in gewöhnlicher Weise bestimmt. *Gesammtextractbestimmung*: 2 g werden siebenmal mit 50 ccm kochendem Wasser ausgezogen, der getrocknete Rückstand

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 596—599. — [2]) Daselbst, S. 761—766. — [3]) Daselbst, S. 766—768. — [4]) Rev. intern. falsific. **10**, 15—17; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 438—439.

wird gewogen. Daneben wird der Extract, der sich bei genau halbstündigem Kochen bildet, gewogen. Verfasser bringt tabellarisch eine Reihe so durchgeführter Theeanalysen. Prüfung auf Fälschung: Berlinerblau, Indigo, Graphit, Gyps werden in bekannter Weise nachgewiesen. Zusatz von Catechu wird nach Kochen des Extractes mit Bleioxyd im Filtrat mittelst Silbernitrat nachgewiesen, wobei Catechu einen gelben, sich bräunenden, flockigen Niederschlag liefert. Man kann auch nach Hager mit Eisenchlorid prüfen (grüner Niederschlag). Als Verfälschungen finden sich ferner: Eisenvitriol, metallisches Eisen, Eisenoxyde, Sand, Ziegelpulver. Schon extrahirter Thee verräth sich durch den geringen Extract bei halbstündigem Kochen und durch verzerrte Blätter. Fremde Blätter werden mikroskopisch erkannt. In einem Blattfragment wird auf Theïn mikrochemisch geprüft, indem mit etwas Wasser und Magnesia auf dem Uhrglas eingedampft und der Rückstand sublimirt wird. Das Sublimat mufs die charakteristischen Theïnkrystalle enthalten. Verdächtige Blätter werden auf Mangan und Kali untersucht, welche nicht fehlen dürfen. Fremde Blätter verrathen sich auch durch zu geringen Gehalt an löslicher Asche. Theerückstände verrathen sich durch Staub und Blätterfragmente, die beim Kochen mit Wasser sichtbar werden. *Bl.*

W. Fresenius und L. Grünhut. Ueber die Bestimmung des Caramelüberzuges mit Zucker gebrannten Kaffees, sowie über die Untersuchung gebrannten Kaffees überhaupt[1]). — Verfasser operiren unter Anwendung der Methoden von C. Neubauer, J. König und A. Hilger und präcisiren die Vorschriften in Bezug auf Quantität der Lösungsmittel und Zeitdauer der Einwirkung. Neben den direct ermittelten Zahlen für Caramel sind auch die nach Abzug der bei den ohne Zuckerzusatz gerösteten Bohnen ermittelten Extractionsstoffe gewonnenen Zahlen angegeben. Die beiden ersten Methoden liefern zu hohe, die dritte zu niedrige, die letzte mittlere Zahlen. Weiter behandeln die Verfasser Wasserbestimmung und Extractbestimmung. Schlüsse auf Brennart und Qualität können aus der Bestimmung des Caffeïns und der ätherlöslichen Stoffe nicht gezogen werden. Auch darf nicht, wie Bischoff es thut, aus der Ermittelung der Extractivstoffe durch 14tägiges Behandeln mit kaltem Wasser auf zu schwaches Rösten der Bohnen geschlossen werden. *Bl.*

L. Maupy. Bestimmung von Theobromin im Cacao und in

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 225—233.

der Chokolade[1]). – Das zerstofsene Material (5 g Cacao oder mehr) wird durch Stehen mit Petroleumäther oder Ligroin durch einige Tage entfettet, auf einem Filter mit diesen Lösungsmitteln gewaschen und getrocknet. Das Pulver wird mit 2 g Wasser angerührt, in einem eigens construirten Apparat mit einem Gemenge von 15 g reinem Phenol und 85 g Chloroform extrahirt, der Rückstand noch zweimal mit 15 g Chloroform ausgezogen; die vereinigten Lösungen werden durch Destillation vom Chloroform befreit und die verbleibende Masse wird mit 40 g Aether versetzt, durchgeschüttelt und absitzen gelassen. Das Theobromin allein bleibt ungelöst, Caffeïn, Farbstoffe etc. gehen in Lösung. Das Theobromin wird auf gewogenem Doppelfilter mit Aether gewaschen und nach dem Trocknen gewogen. Chokolade wird 10 g verwendet und das entfettete Pulver statt mit 2 g Wasser mit 4 g 70proc. Alkohol verrieben, dann wie oben behandelt. Bei mehr als 50 Proc. Zuckergehalt der Chokolade mufs die Phenolmenge verringert, das Chloroform vermehrt werden. Auf 1 g Cacaogehalt nimmt man ca. 0,6 g Phenol. Gerösteten Cacao von Trinidad, Caracas, Para, Granada, Martinique lieferten 1,44, 1,38, 1,28, 1,60, 1,52 Proc. Theobromin. Eine Handelschokolade mit 60 Proc. Zucker ergab 0,54 Proc. *Bl.*

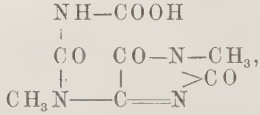
H. Weefers Bettink und J. van Eijk. Untersuchung von Cacaopräparaten[2]). — Die Theobrominbestimmung wird ausgeführt, indem die aus 10 g Cacao durch Kochen mit 150 ccm 5proc. Schwefelsäure erhaltene, filtrirte Flüssigkeit mit Phosphormolybdänsäure gefällt und nach 24 Stunden filtrirt wird. Der feuchte Filterinhalt wird mit Barytwasser übergossen und die filtrirte Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, eingedampft und der Rückstand mit Chloroform extrahirt. Der Extract nach Verdunsten des Chloroforms wird in Ammoniak gelöst, mit bekannten Mengen Silbernitrat versetzt und zur Verjagung des Ammoniaks gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Theobrominsilber aus, worauf im Filtrat das unverbrauchte Silber titrirt wird. 1 Thl. gebundenes Silber = 1,66 Thle. Theobromin. *Bl.*

Emil Fischer und Fritz Frank. Neuer Abbau des Theobromins[3]). — Während durch Salzsäure und Kaliumchlorat das Theobromin analog dem Caffeïn zersetzt wird, ist das Verhalten

---

[1]) J. Pharm. Chem. [6] 5, 329—332; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1077—1078. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 9, 277—281; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 916—917. — [3]) Ber. 30, 2604—2618.

beider Körper gegen Chor bei Ausschlufs von Wasser ein völlig verschiedenes. Während Caffeïn z. B. in Chloroformlösung durch Chlor fast ausschliefslich in Chlorcaffeïn verwandelt wird, entsteht aus Theobromin ein chlorreiches, gut krystallisirendes, sehr zersetzliches Product, dessen Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist. Dasselbe wird von Wasser in eine neue Säure, Theobromursäure, $C_7H_8N_4O_5$, verwandelt, welche aus Caffeïn nicht gewonnen werden konnte. Ebenso wenig gelang es, aus der Theobromursäure Mesoxalsäure abzuspalten und sie so als Derivat der letzteren zu erkennen, dagegen verliert sie sehr leicht beim Kochen mit Wasser Kohlensäure und liefert methylparabansauren Methylharnstoff nach der Gleichung: $C_7H_8N_4O_5 + H_2O = C_6H_{10}N_4O_4 + CO_2$. Dieses Verhalten deutet für die Theobromursäure auf folgende Formel:



welche jedoch mit allem Vorbehalt aufgestellt wird. Durch Jodwasserstoffsäure wird der Theobromursäure ein Sauerstoffatom entzogen und das gut krystallisirende Anhydrid einer Säure $C_7H_{10}N_4O_5$, welche Hydrotheobromursäure genannt wird, gebildet. Letztere wird von Basen gespalten in Kohlensäure, Methylamin und eine neue, schön krystallisirende Verbindung, die Thëursäure, $C_5H_7N_3O_4$. — Von concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure wird die Theobromursäure zersetzt unter Bildung von Carboxyldimethylharnstoff, CH_3–NH–CO–NH–CO–NH–CO–NH–CH_3, neben einer nicht näher untersuchten Säure. Die Entstehung eines Körpers der angegebenen Form aus Theobromin läfst sich nicht in einfacher Weise deuten. Trotzdem halten Verfasser dieselbe für richtig, weil einerseits bei der Zersetzung mit concentrirten Säuren wohl eine secundäre Verkuppelung der beiden Monomethylharnstoffreste der Theobromursäure stattfinden kann und weil andererseits der Carbonyldimethylharnstoff mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung liefert, die beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Methylamin, Monomethylcyanursäure und in einen Körper der Formel $C_3H_7N_3O_2$, wahrscheinlich Methylbiuret, CH_3–NH–CO–NH–CO–NH_2, übergeführt wird. — *Einwirkung von Chlor auf Theobromin.* Die Base wird in der 25fachen Menge Chloroform suspendirt und unter Kochen am Rückflufskühler ein starker Chlorstrom eingeleitet, bis nach mehreren Stunden kein Chlor mehr absorbirt wird. Die klare gelbe Lösung bleibt, vor

Feuchtigkeit geschützt, 24 Stunden stehen, wobei das Product sich meist in harten Krystallen abscheidet. Dieselben zerfallen schon an trockener Luft in kurzer Zeit zu einem weifsen Pulver und lassen sich nur in hermetisch schliefsenden Gefäfsen aufbewahren. Die Analysen ergaben sehr schwankende Werthe. — *Theobromursäure*, $C_7H_8N_4O_5$, bildet sich aus der Chlorverbindung, wenn sie, sei sie frisch bereitet oder auf Thon getrocknet, mit der doppelten Menge kalten Wassers übergossen wird, unter ziemlich lebhafter Reaction, welche durch Kühlen gemäfsigt werden mufs. Das Product ist schon sehr rein und kann durch Lösen in 80 Thln. Wasser von 30° und starkes Kühlen umkrystallisirt werden. Die Theobromursäure schmilzt gegen 181° (corr.) unter lebhafter Gasentwickelung; sie bildet kleine farblose Nadeln oder Prismen, ist in Chloroform und Aether schwer, in kochendem Alkohol leichter löslich. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und wird beim Kochen bald zerstört. Die Substanz giebt keine Murexidreaction und reducirt nicht die ammoniakalische Silberlösung. — *Ester der Theobromursäure* entstehen aus der freien Säure durch Kochen mit schwacher alkoholischer Salzsäure und bequemer durch Einwirkung von Alkohol auf das Chlorirungsproduct des Theobromins. Zur Darstellung des *Aethylesters*, $C_9H_{12}N_4O_5$, wird die Theobrominverbindung in 5 Thln. stark gekühlten Aethylalkohols eingetragen, zur Lösung umgeschüttelt und dann auf dem Wasserbade zwei bis drei Stunden erwärmt, wobei der Ester auskrystallisirt. Er wird aus Alkohol umkrystallisirt und bildet ziemlich compacte Krystalle vom Schmelzp. 212° (corr.), welche sich in 310 Thln. Alkohol von 16° und in 20 bis 22 Thln. kochenden Alkohols auflösen. In 10 Thln. concentrirter Salzsäure löst sich der Ester leicht unter theilweiser Verseifung. — Der *Methylester*, $C_8H_{10}N_4O_5$, in analoger Weise dargestellt, krystallisirt noch schöner, als der Aethylester, schmilzt bei 199 bis 200° (corr.), löst sich in 95 Thln. Methylalkohol von 14° und in 20 Thln. siedendem Methylalkohol. — *Methylparabansaurer Methylharnstoff*, $C_6H_{10}N_4O_4$. Gepulverte Theobrominsäure löst sich in 5 Thln. 70 bis 80° warmem Wasser rasch unter lebhafter Kohlensäureentwickelung. Nach viertelstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hinterläfst die Lösung beim Verdampfen unter vermindertem Druck fast nur methylparabansauren Methylharnstoff, welcher aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die Verbindung schmilzt bei 127 bis 128° (corr.) und zersetzt sich gegen 195°. Sie reagirt sauer, löst sich in der gleichen Menge warmen Wassers und ungefähr in der sechsfachen Menge kochenden Alkohols, schwerer in Aceton und Aether. Beim Erwärmen mit

überschüssigem Barythydrat in wässeriger Lösung bildet sich Baryumoxalat neben Methylharnstoff vom Schmelzp. 102°. Beim längeren Kochen mit essigsaurem Phenylhydrazin scheidet sich Oxalylphenylhydrazin ab. Beim Versetzen der concentrirten Lösung des methylparabansauren Methylharnstoffs mit der berechneten Menge Salzsäure krystallisirt Methylparabansäure, welche auch erhalten wird, wenn man aus der eiskalten Lösung durch gasförmige salpetrige Säure den Nitrosomethylharnstoff (Schmelzp. 124°) abscheidet und die Mutterlauge verdampft. — Der methylparabansaure Methylharnstoff kann direct aus den Componenten erhalten werden und entsteht auch bei 24stündigem Erhitzen von 1 Mol. Aethyloxalat und 2 Mol. Methylharnstoff im geschlossenen Gefäfs auf 100°. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol die Eigenschaften jenes Salzes zeigen. — *Hydrotheobromursäure*, $C_7H_8N_4O_4$, entsteht aus Theobromursäure oder deren Ester bei Behandlung mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 und Jodphosphonium auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfärbung. Man gieſst in das dreifache Volumen Wasser und krystallisirt nach 12stündigem Stehen das ausgeschiedene Anhydrid der Hydrotheobromursäure unter Zusatz von Thierkohle aus heifsem Wasser um. Es bildet lange Nadeln, schmilzt gegen 264° (corr.) unter lebhafter Gasentwickelung und Bräunung, löst sich in etwa 60 Thln. siedendem, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol. Kalte verdünnte Alkalien oder warmes Ammoniak lösen unter Bildung von hydrotheobromursauren Salzen. Die freie Hydrotheobromursäure, $C_7H_{10}N_4O_5$, H_2O, wird aus der Lösung des Natronsalzes durch Salzsäure als dicker Krystallbrei gefällt und krystallisirt aus heifsem Wasser in langen verfilzten Nadeln, welche ihr Krystallwasser langsam im Vacuumexsiccator, rasch bei 100° verlieren. Die trockene Säure zersetzt sich gegen 231° (corr.), löst sich in ungefähr 20 Thln. kochendem, sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol oder Aceton. Von verdünntem Ammoniak wird die Säure sofort gelöst und diese Lösung reducirt Silbersalze nicht. Durch mehrstündiges Kochen mit 20proc. Salzsäure wird die Säure wieder ins Anhydrid verwandelt. Durch Kochen mit 40 Thln. 5proc. alkoholischer Salzsäure wird sie rasch gelöst und bald beginnt Abscheidung des *Hydrotheobromursäureäthylesters*, $C_9H_{14}N_4O_5$, in feinen verfilzten Nadeln, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Sie schmelzen bei 206 bis 207° (corr.), lösen sich in etwa 70 Thln. siedendem Alkohol, schwerer in Wasser. Die leichte Bildung des Esters

spricht für die Anwesenheit einer Carboxylgruppe in der Hydrotheobromursäure. — *Spaltung der Hydrotheobromursäure durch Baryt.* Zur Gewinnung der Thëursäure, welche durch weitere Einwirkung von Baryt zerstört wird, darf nicht zu viel Baryt angewendet werden. 2 g Säure werden in 40 g Wasser gelöst und mit etwas mehr als $1\frac{1}{2}$ Mol. Barythydrat eine halbe Stunde gekocht, wobei sich Baryumcarbonat abscheidet und Methylamin entweicht. Das heifse Filtrat wird mit Schwefelsäure gefällt, die wieder filtrirte Flüssigkeit im Vacuum bei 50° verdampft und der Rückstand aus heifser, sehr verdünnter Schwefelsäure, dann aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Ausbeute 54 bis 60 Proc. der Theorie. Die lufttrockene Thëursäure, $C_5H_7N_3O_4$, verliert bei 120° nicht an Gewicht. Sie krystallisirt in farblosen, gut ausgebildeten, glänzenden Krystallen und schmilzt unter lebhafter Zersetzung gegen 254° (corr.), ist in heifsem Wasser recht leicht, weniger in kaltem, dann successive schwerer löslich in Alkohol, Aceton und Aether, unlöslich in Ligroin. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer, ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme stark reducirt. Von verdünnten kalten Alkalien wird die Thëursäure leicht aufgenommen, durch Kochen mit überschüssigem Alkali aber zersetzt. — *Spaltung des Theobromursäureesters durch Salzsäure.* 10 g Ester werden mit 150 g bei — 10° gesättigter wässeriger Salzsäure durch Umschütteln in Lösung gebracht, die Lösung nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und stark gekühlt. Dabei scheidet sich vorwiegend Theobromursäure in Blättern ab. Das Filtrat wird im Vacuum bei 50° verdampft. Der Rückstand löst sich in wenig heifsem Wasser unter Gasentwickelung und Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, und bei längerem Stehen scheiden sich etwa 5 g eines körnigen Krystallpulvers ab, welches, viermal aus heifsem Wasser umkrystallisirt, bei 100° getrocknet die Zusammensetzung des *Carbonyldimethylharnstoffs*, $C_5H_{10}N_4O_3$, zeigt. Die Verbindung schmilzt bei 199 bis 200° (corr.) ohne Zersetzung, löst sich bei 100° in etwa 20, bei Zimmertemperatur in etwa 80 Thln. Wasser, viel schwerer in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Aether und Benzol. In verdünntem kaltem Alkali löst sie sich leicht und wird durch Säuren unverändert gefällt. Beim Kochen mit starkem Alkali tritt Zersetzung ein. Warme Salpetersäure zerstört die Substanz völlig. Die warme wässerige Lösung wird von Mercurinitrat nicht gefällt, und die alkalische Lösung liefert mit Kupfervitriol nicht eine blaue Lösung. Beides unterscheidet den Carbonyldimethylharnstoff von dem nicht

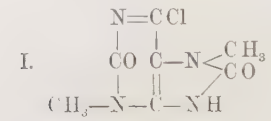
methylirten Carbonyldiharnstoff, welcher mit Mercurinitrat einen krystallinischen Niederschlag, mit alkalischer Kupferlösung eine stark blaue, bei wenig Kupferlösung ins Röthlichviolette spielende Färbung liefert. — *Synthese des Carbonyldimethylharnstoffs.* Phosgen wird mit der für 2 Mol. berechneten Menge Methylharnstoff im geschlossenen Rohr gemischt und nach 12stündigem Stehen die porcellanartig erstarrte Masse fünf Stunden auf 100° erhitzt, wobei sehr starker Druck auftritt. Die farblose dickbreiige Masse wird in heifsem Wasser gelöst, eingeengt, nach 12stündigem Stehen das abgeschiedene Pulver filtrirt und in Natronlauge gelöst, das alkalische Filtrat wieder mit Säuren gefällt und der Niederschlag vier- bis fünfmal aus heifsem Wasser krystallisirt. Er ist dann reiner Carbonyldimethylharnstoff. Die Ausbeute beträgt etwa 20 Proc. der Theorie. — *Nitrosocarbonyldimethylharnstoff*, $C_5H_9N_4O_3.NO$, entsteht, wenn 1 Thl. Carbonyldimethylharnstoff in 100 Thln. Wasser heifs gelöst, auf 10 bis 15° gekühlt, mit 2 g concentrirter Schwefelsäure und 1 g Natriumnitrit versetzt wird. Nach etwa zwei Stunden wird der allmählich abgeschiedene, schwach gelbe dickflockige Niederschlag mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Er schmilzt gegen 120° unter lebhafter Zersetzung, ist in Wasser und Alkohol recht wenig, in Aether etwas leichter löslich und wird beim Erhitzen mit Wasser rasch zerstört. Er zeigt die Liebermann'sche Reaction der Nitrosamine. — *Methylcyanursäure*, $C_4H_5N_3O_3 + 4H_2O$, entsteht beim Erwärmen der eben beschriebenen Nitrosoverbindung mit der zehnfachen Menge Wasser unter lebhafter Gasentwickelung und bleibt neben Methylbiuret zurück, wenn die entstandene Lösung bei 50° im Vacuum verdampft wird. Bequemer und in besserer Ausbeute entsteht die Verbindung aus Carbonyldimethylharnstoff beim 10 Minuten langen Kochen mit der zehnfachen Menge 20proc. Natronlauge. Es entweicht Methylamin und aus der gekühlten Lösung scheidet sich die Methylcyanursäure ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein ist. Sie krystallisirt in farblosen, dünnen, meist dicht verwachsenen Blättchen, welche ihr Krystallwasser schon im Vacuum über Schwefelsäure theilweise, rasch und vollständig bei 100° abgeben. Die trockene Säure schmilzt bei 296 bis 297° (corr.), sublimirt ziemlich leicht, der Dampf riecht stechend. Sie löst sich in 7 bis 8 Thln. siedenden Wassers und reagirt stark sauer. Aus Alkohol und Aceton läfst sie sich ebenfalls umkrystallisiren. Die möglichst neutrale, ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit einer Lösung von

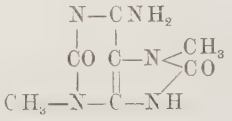
Kupfersulfat-Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur ein rothviolettes, krystallinisches Kupfersalz, welches beim Kochen mit Wasser grünblau wird. Die Methylcyanursäure stimmt also darin mit dem Di- und Trimethylderivat überein. Durch Methylirung der Methylcyanursäure mit Jodmethyl bei 100° in alkalisch-wässeriger Lösung wird der bekannte Cyanursäuretrimethylester vom Schmelzp. 175 bis 176° erhalten, welcher nach der gleichen Methylirungsmethode bequemer als unter Verwendung des Silbersalzes auch aus Cyanursäure selbst dargestellt werden kann. — *Methylbiuret*, $C_3H_7N_3O_2$, wird aus dem Reactionsproduct der Einwirkung von Wasser auf Nitrosocarbonyldimethylharnstoff (siehe oben unter Methylcyanursäure) gewonnen durch Lösen in wenig heifsem Wasser, Auskrystallisirenlassen der Methylcyanursäure, Ueberführung des gelösten Restes derselben ins Barytsalz durch Baryumcarbonat, Verdampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol. Aus der stark eingeengten alkoholischen Lösung scheidet es sich bei guter Kühlung als Krystallpulver ab, welches bei 165 bis 166° (corr.) schmilzt, in warmem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer löslich ist und bei langsamer Krystallisation in farblosen, glänzenden, gut ausgebildeten Formen erscheint. Auch aus heifsem Alkohol, in dem es leicht, und aus heifsem Essigester, in dem es schwer löslich ist, kann es krystallisirt werden. Die wässerig alkalische Lösung giebt mit wenig Kupfersalz eine ins Röthlichviolette spielende Blaufärbung. Aus der kalten 5proc. Lösung in verdünnter Schwefelsäure krystallisirt auf Zusatz von Natriumnitrit das Nitrosomethylbiuret als fast farblose, mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Blättchen oder Spiefse, welche bei 135° unter stürmischer Gasentwickelung schmelzen. Sie liefern die Liebermann'sche Farbenreaction und unterscheiden sich vom Nitrosomethylharnstoff durch den höheren Schmelzpunkt und gröfsere Löslichkeit in Alkohol. — Das Methylbiuret mit dem Biuret selbst in Beziehung zu bringen, ist bisher nicht gelungen, die Existenz der Nitrosoverbindung läfst aber die gewählte Formulirung richtig erscheinen. *Tf.*

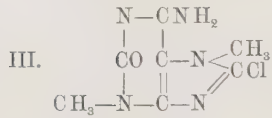
Emil Fischer. Synthese des Theobromins[1]). — Die Base (V.) wurde aus dem früher beschriebenen *Dimethyldioxychlorpurin*[2]) (I.) gewonnen, indem dasselbe durch Ammoniak in die entsprechende Aminoverbindung (II.) verwandelt, in dieser durch Phosphoroxychlorid das in Stellung 8 befindliche Sauerstoffatom durch Chlor ersetzt, das so entstehende 3,7-Dimethyl-6-amino-2-oxy-8-chlor-

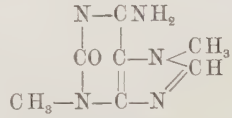
[1]) Ber. **30**, 1839—1846. — [2]) Ber. **28**, 2486.

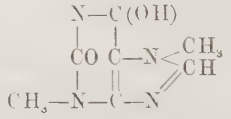
purin (III.) reducirt und endlich in dem 3,7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurin (IV.) die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt wurde. Die Synthese wird durch folgende Formeln beschrieben:











Durch diese Untersuchung ist gleichzeitig das Material für die Feststellung der Structur des Theobromins gegeben. Die beiden Aminokörper liefern nämlich bei der Oxydation kein *Methylguanidin* und unterscheiden sich dadurch von den Isomeren, welche dem Paraxanthin entsprechen. Die neue Formel des Theobromins hat sich mit zahlreichen anderen Erfahrungen des Verfassers auf diesem Gebiete im Einklang gezeigt. — Zur Darstellung des *3-7-Dimethyl-6-amino-2-8-dioxypurins* werden 7 Thle. des rohen Dimethyldioxypurins, wie es sich aus der Lösung der 3-7-Dimethylharnsäure in Phosphoroxychlorid beim Erkalten ausscheidet, nach Waschen mit Aether und Trocknen bei 100°, mit 50 Thln. bei 0° gesättigten wässerigen Ammoniaks drei Stunden auf 130° erhitzt. Beim Erkalten erscheinen Krystalle, das Ganze wird abgedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt, wobei die Base als graugrünliche Masse zurückbleibt in einer Ausbeute von etwa 70 Proc. des Chlorkörpers. Zur Reinigung wird die Lösung in heifser verdünnter Salzsäure mit Thierkohle gekocht und durch Natriumacetat die Base als krystallinisches, fast farbloses Pulver ausgefällt. Zur Entfernung beigemengter Chlorkörper wurde in der vierfachen Menge Jodwasserstoff unter Zusatz von Jodphosphonium heifs gelöst, der Jodwasserstoff verdampft und das Jodhydrat wieder mit Natriumacetat zersetzt; schliefslich wurde die Behandlung mit Salzsäure und Natriumacetat wiederholt und die abgeschiedene Base mit heifsem Wasser gewaschen. Sie zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu

schmelzen, ist selbst in heifsem Wasser nahezu unlöslich, sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, etwas leichter in Eisessig, unlöslich in Chloroform. Mit Mineralsäuren bildet sie beständige Salze, von denen das Hydrochlorat, das schwerer lösliche Aurochlorat und das leicht lösliche Sulfat krystallisirt erhalten wurden. Letzteres krystallisirt in gut ausgebildeten Krystallen. Von warmer verdünnter Salpetersäure wird die Base unter starker Gasentwickelung rasch zerstört. Das Natronsalz wird aus wässeriger Lösung durch überschüssiges Natron in Nädelchen gefällt. Die ammoniakalische Lösung scheidet beim Kochen Base ab. — Zur Ueberführung in *3-7-Dimethyl-6-amino-2-oxy-8-chlorpurin* wird das einmal mit Salzsäure und Natriumacetat behandelte, bei 120° getrocknete Dimethylaminodioxypurin mit der zehnfachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr vier Stunden bei 70° geschüttelt, wobei schliefslich eine braune Lösung entsteht, aus der beim Erkalten das Hydrochlorat der Chlorbase krystallisirt. Die Mutterlauge wird durch Destillation im Vacuum vom Phosphoroxychlorid befreit und die rückständige zähe, dunkle Masse unter Kühlung mit Wasser übergossen. In der allmählich entstehenden sauren Lösung wird der gröfste Theil der Säure mit Natronlauge neutralisirt, worauf weitere Mengen Hydrochlorat als gelbe Krystallmasse ausfallen. Nach dem Eindampfen wird noch eine dritte Krystallisation erhalten. Das Hydrochlorat wird in 20 Thln. heifsem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst, mit Thierkohle gekocht und mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt, worauf das Dimethylaminooxychlorpurin auskrystallisirt. Seine Menge beträgt nach dem Erkalten 70 Proc. des Ausgangsmaterials. Es wird aus 90 Thln. siedenden Wassers unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und bildet dann lange Nadeln, welche lufttrocken die Zusammensetzung $C_7H_8N_5OCl + 3H_2O$ zeigen und bei 105° 3 Mol. Wasser verlieren. Die trockene Base zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser, Alkalien und Ammoniak sehr schwer löslich, ebenso in Chloroform; leichter in siedendem Alkohol und noch leichter in heifsem Wasser. Das Hydrochlorat ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, noch schwerer in verdünnter Salzsäure. Das Nitrat scheidet sich ebenfalls aus der heifsen Lösung beim Erkalten zum gröfsten Theil in Krystallen ab. Das Sulfat krystallisirt nur aus concentrirter Lösung. Das Aurochlorat krystallisirt aus warmer verdünnter Salzsäure in rothgelben, baumartigen Aggregaten. — Die Reduction der Chlorbase zum *3-7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurin* wird durch Uebergiefsen mit der vierfachen

Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 und Erwärmen auf dem Wasserbade unter Zusatz von überschüssigem Jodphosphonium und Schütteln eingeleitet, wobei sich das Hydrojodat des Productes abscheidet, so dafs das Ganze einen dicken, durch Jod gefärbten Krystallbrei bildet: bei fortgesetztem Schütteln verschwindet die braune Farbe innerhalb einer halben bis einer Stunde. Man fügt Wasser zu, bis in der Wärme Lösung eintritt und verdampft auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in wenig heifsem Wasser und übersättigt mit Natronlauge. In der Kälte scheidet sich die Base langsam in kleinen, sternförmig verwachsenen Nadeln aus, in einer Ausbeute von 85 Proc. der Theorie. Sie wird aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Sie hat lufttrocken die Zusammensetzung $C_7H_6N_4O + 3H_2O$ und verliert ihr Krystallwasser bei 105°. Das Dimethylaminooxypurin bleibt bis 340° fast unverändert, färbt sich dann langsam braun, schmilzt aber auch bei 380° nicht zusammen. Es löst sich in etwa 2 Thln. siedendem, schwer in eiskaltem Wasser. Die Lösung reagirt neutral. In heifsem Alkohol und in Chloroform ist die Base schwer löslich. Sie bildet gut krystallisirende Salze. Das Hydrochlorat und Nitrat zeigen ähnliche Löslichkeit und krystallisiren aus concentrirter, warmer Lösung beim Erkalten. Das Sulfat ist in Wasser besonders leicht löslich. Das Chloroplatinat ist leichter löslich als das Chloraurat, ersteres krystallisirt in rothgelben Prismen oder Tafeln, letzteres in gelben Nadeln. Mit Jodwismuth-Jodkalium liefert die Base sofort einen rothen, körnigen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der sich auch in heifsem Wasser schwer löst und daraus in rothen Kryställchen ausfällt. — Zur *Umwandlung des Dimethylaminooxypurins in Theobromin* werden 1,5 g in 10 ccm Wasser und 2,5 ccm 25 proc. Schwefelsäure gelöst, auf 80° erwärmt und unter Umschütteln 0,75 g festes Natriumnitrit in kleinen Portionen eingetragen. Es entweicht Stickstoff neben Stickstoffoxyden und Theobromin fällt als röthlichgelbes Pulver aus. Seine Menge betrug 0,7 g. Das Filtrat liefert, mit weiteren 0,5 g Nitrit behandelt, nochmals 0,5 g Base. Sie wurde aus heifsem Wasser krystallisirt, von dem sie etwa 150 Thle. zur Lösung nöthig hat. Das körnige, undeutlich krystallinische Product lieferte die charakteristischen farblosen Nadeln der Silbernitratverbindung. Wurde es in 1 Mol. Normal-Kalilauge gelöst und drei Viertelstunden im geschlossenen Rohr mit 1 Mol. Jodmethyl bei 100° geschüttelt, so schied sich beim Erkalten *Caffeïn* ab. *Tr.*

W. van der Sloten. Ueber einige Abkömmlinge des Theo-

bromins[1]). — Theobrominsilber wird von Jodäthyl nur sehr langsam angegriffen. Die Aethylirung des Theobromins wurde daher nach der von Schmidt und Prefsler[2]) bei der Methylirung angewendeten Methode in alkoholisch-alkalischer Lösung ausgeführt. Das *Aethyltheobromin* schmilzt bei 164 bis 165°, während Philips[3]) den Schmelzpunkt oberhalb 270° angiebt. Entgegen den Angaben des letzteren wird ferner Aethyltheobromin durch Ammoniak aus seinen Salzen nicht gefällt. Es ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich und liefert die Murexidreaction. Von den Salzen des Theobromins wurde das *Hydrochlorat*, *Hydrobromat und Acetat* dargestellt, welche sehr unbeständig sind, schon an der Luft Säure abgeben und von Wasser sofort zersetzt werden. Die Analyse ergab für die aus überschüssiger Säure krystallisirten, zwischen Papier getrockneten Salze folgende Formeln: $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 . HCl + 2H_2O$, $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 . HBr$ und $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 . 2C_2H_4O_2$. Das Hydrochlorat krystallisirt in kleinen weifsen, Hydrobromat und Acetat in durchsichtigen Krystallen. — Von *Doppelverbindungen* des *Aethyltheobromins* mit *Metallsalzen* wurden dargestellt und analysirt: *Aethyltheobromin-Goldchlorid*, $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 . HCl . AuCl_3$, welches, in heifsem Wasser leicht löslich, sich beim Erkalten fast vollständig in gelben Nadeln vom Schmelzp. 226° abscheidet; das *Chloroplatinat*, $[C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 HCl]_2PtCl_4$, welches über 240° schmilzt; die *Quecksilberchloridverbindung*, $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 . HgCl_2$, welche aus heifsem Wasser beim Erkalten in Rosetten weifser Nädelchen krystallisirt; die *Quecksilbercyanidverbindung*, $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 . Hg(CN)_2$; das *Aethyltheobrominsilbernitrat*, $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 . AgNO_3$, welches sich in Wasser ziemlich leicht löst und in ziemlich langen feinen Nadeln krystallisirt. Für letztere Verbindung ist von Philips (l. c.) die unrichtige Formel $C_7H_6Ag(C_2H_5)N_4O_2$ angegeben worden. Aethyltheobromin wird von *Jodmethyl* bei 100° nicht, bei 130° unter Bildung eines Additionsproductes angegriffen, das nach Ueberführung ins salzsaure Salz ein Chloroplatinat der Zusammensetzung $[C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2(CH_3)Cl]PtCl_4$ lieferte, welches in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich ist, in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt und bei 232° schmilzt. Das entsprechende Chloraurat, $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2(CH_3)AuCl_4$, bildet lange gelbe Nadeln vom Schmelzp. 215°. — *Jodäthyl* wirkt bei 130° auf

[1]) Arch. Pharm. **235**, 469—494. — [2]) JB. f. 1883, S. 1334. — [3]) JB. f. 1876, S. 814.

Aethyltheobromin nicht ein. — Durch Kalilauge bei höchstens 30° wird aus der Verbindung eine der *Caffeïdinsäure* analoge Säure gebildet, welche aus essigsaurer Lösung als Kupfersalz, $C_6H_{13}\frac{Cu}{2}N_4O_3 + 2H_2O$, gefällt wurde. — Auch *Brom* gegenüber verhält sich das Aethyltheobromin ganz analog dem Caffeïn [1]) und liefert ein *Monobromäthyltheobromin*, $C_9H_{11}BrN_4O_2$, welches aus der Lösung in concentrirter Salzsäure durch Wasser in kleinen Nädelchen gefällt wird. Beim Kochen mit alkoholischem Kali geht diese Bromverbindung in das *Aethoxyäthyltheobromin* vom Schmelzp. 154° über, welches E. Fischer aus Bromtheobromin dargestellt hat. — Die *Oxydation des Aethyltheobromins mit Chromsäure* in schwefelsaurer Lösung liefert eine der Reactionsflüssigkeit durch häufiges Ausschütteln mit Aether entziehbare Säure, die *Aethylmethylparabansäure*, $C_3(CH_3)(C_2H_5)N_2O_3$, vom Schmelzp. 44°, welche sich in kaltem Wasser mäfsig leicht, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht auflöst und aus heifser wässeriger Lösung in langen weifsen Nadeln krystallisirt. Bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge in gelinder Wärme wird die Aethylmethylparabansäure glatt in *Oxalsäure* und *Aethylmethylharnstoff* vom Schmelzp. 52° gespalten. Als weitere Producte der Oxydation des Aethyltheobromins wurden *Ammoniak und Methylamin* nachgewiesen. Die gleiche Aethylmethylparabansäure wurde bei der Oxydation des Körpers mit Salpetersäure erhalten, daneben entstand ein schwer löslicher Körper vom Schmelzp. 137°, wohl das *Apoäthyltheobromin*, sowie Methylamin, aber kein Ammoniak. Bei der Oxydation des Aethyltheobromins mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entsteht ein dem Apocaffeïn analoger Körper (vgl. nachstehendes Referat). *Normalpropyltheobromin*, $C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$, wurde wie das Aethylderivat dargestellt, die Ausbeute war geringer als bei diesem. Der Körper krystallisirt in weifsen, zu Rosetten gruppirten Nadeln, ist in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 136° und liefert die Murexidprobe. Das *Chloroplatinat*, $[C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2.HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt in kleinen Würfeln. Das *Chloraurat*, $C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2.HClAuCl_3$, fällt als Oel, krystallisirt aber beim Versetzen der concentrirten wässerigen Lösung mit Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 93°. — *Isobutyltheobromin*, $C_7H_7(C_4H_9)N_4O_2$, wurde in gleicher Weise mit Isobutyljodid erhalten. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich,

[1]) JB. f. 1881, S. 902.

schmilzt beim Erwärmen mit Wasser und löst sich auch in der Siedehitze ziemlich schwer. Leicht löslich ist es in Alkohol, Aether und Chloroform. Es schmilzt bei 129 bis 130° und liefert die Murexidprobe. Das *Chloroplatinat*, $[C_7H_7(C_4H_9)N_4O_2HCl]_2PtCl_4$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet gelbe Nadeln. Das *Chloraurat*, $C_7H_7(C_4H_9)N_4O_2AuCl_4$, fällt ölig und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 97°. *Tf.*

H. Pommerehne. Oxydation von Aethyltheobromin mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure[1]). — Die Oxydation wurde in der von Maly und Andreasch[2]) für die Oxydation des Caffeïns beschriebenen Weise durchgeführt und dabei direct Krystalle von *Monochloräthyltheobromin* erhalten. Aus dem Filtrat wurde durch Aether das *Apoäthyltheobromin*, $C_8H_9N_3O_2$, ausgezogen, welches nach dem Abdestilliren des Aethers und Zusatz von Wasser allmählich krystallisirte. Es wurde aus 40° warmem Wasser umkrystallisirt und bildete tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 137 bis 138°. Die Mutterlauge des Apoäthyltheobromins enthielt einen alloxanartigen Körper, sie färbt die Haut roth, ertheilt ihr einen unangenehmen Geruch und lieferte mit Eisenvitriol und Ammoniak eine tief indigblaue Färbung. Das *Methyläthylalloxan* konnte als Kaliumbisulfitverbindung, $C_7H_9KN_2SO_7$, gefällt werden. Als basisches Oxydationsproduct wurde nur *Methylamin* und zwar durch Isolirung des Platindoppelsalzes nachgewiesen. *Tf.*

Heinrich Brunner und Heinrich Leins. Ueber einige Derivate des Theobromins und die Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin[3]). — Die Verfasser erhielten bei der Darstellung von Normalpropyl-, Isopropyl-, Normalbutyl- und Amyltheobromin aus Theobrominsilber durch Erhitzen mit den entsprechenden Jodiden auf 100° andere Alkyltheobromine, als sie von van der Sloten[4]) in alkoholisch-alkalischer Lösung gewonnen worden sind und zwar körnig krystallinische Substanzen, deren Schmelzpunkte über 270° liegen. — *Nitrotheobromin*, $C_7H_7(NO_2)N_4O_2$, wurde nach der von Schultzen beim Caffeïn angewendeten Methode als hellgelbes, mikrokrystallinisches, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer, in heifsem Wasser und Alkohol leichter lösliches Pulver erhalten, welches erst über 270° schmilzt, sich aber schon bei 200° bräunt. — Durch Reduction mit Natriumamalgam in wässeriger Suspension wurde der Nitrokörper in

[1]) Arch. Pharm. **235**, 490—494. — [2]) JB. f. 1882, S. 1091. — [3]) Ber. **30**, 2584—2587. — [4]) Dieser JB., S. 1683.

Amidotheobromin, $C_7H_7(NH_2)N_4O_2$, verwandelt, das sich in Wasser und Alkohol schwer, in verdünnter Natronlauge und concentrirter Salzsäure leicht löst. Es schmilzt oberhalb 270°. *Tf.*

E. F. Boehringer u. Söhne. Verfahren zur Darstellung von Tetraalkylharnsäuren aus α-Dialkylharnsäuren auf trockenem Wege[1]). — Die Herstellung der Tetraalkylharnsäuren war bisher nur auf dem Umwege möglich. Es wurde gefunden, dafs die Alkylirung auch direct bis zur Bildung von Tetraalkylderivat fortgesetzt werden kann, wenn man Kupferoxydulsalze der α-Dialkylharnsäuren im trockenen Zustande mit Jodalkyl im geschlossenen Gefäfse erhitzt. *Wr.*

Emil Fischer. Verfahren zur directen Darstellung der Tetraalkylharnsäuren aus Harnsäure[2]). — Die Ueberführung von Harnsäure in Tetraalkylharnsäure läfst sich in einer einzigen Operation ausführen, wenn man auf 1 Mol. Harnsäure etwas mehr als 4 Mol. Halogenalkyl anwendet. *Tf.*

Emil Fischer. Ueber die Tetramethylharnsäure[3]). — Die Säure schmilzt bei 228° (corr.), ihr Geschmack ist stark bitter. Sie löst sich in etwas weniger als 3 Thln. siedenden Wassers und in ungefähr 27 Thln. kochenden absoluten Alkohols. In Wasser von 20° löst sie sich 1 : 39. Aus warmem Wasser krystallisirt sie entweder sofort in grofsen derben Formen oder aber in langen feinen Nadeln, die sich unter der Mutterlauge allmählich in die derben Krystalle umwandeln. Diese gehören dem monoklinen System an: $\breve{a} : \overline{b} : \dot{c} = 1{,}76861 : 1 : 2{,}00792$, $\beta = 61^\circ 20' 15^\circ$. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. — Die *Verwandlung der Tetramethylharnsäure in Chlorcaffeïn* erfolgt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid, indem das in Stellung 9 befindliche Methyl sammt dem benachbarten Sauerstoff abgelöst wird. Die Säure wird mit der fünffachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäfs zehn Stunden auf 160° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab und beim Oeffnen entweicht nur wenig Gas, so dafs also kein Chlormethyl entstanden zu sein scheint. Das Ganze wird am besten unter vermindertem Druck verdampft, bis das Oxychlorid verschwunden ist. Beim Behandeln des amorphen Rückstandes mit kaltem Wasser bleibt das rohe Chlorcaffeïn als krystallinische Masse zurück, während unveränderte

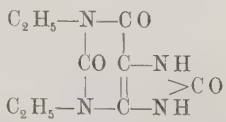
[1]) Auszüge aus den Patentschriften **18**, 41. — [2]) Patentbl. **18**, 542. II. Zusatz zum Patent Nr. 91811. — [3]) Ber. **30**, 3009—3014; vgl. JB. f. 1884, S. 512.

Tetramethylharnsäure neben Phosphorverbindungen in Lösung geht. Die Ausbeute an Chlorcaffeïn betrug 70 Proc. der angewendeten Tetramethylharnsäure. 15 Proc. der letzteren konnten durch Abdampfen der mit Natron nahezu neutralisirten Mutterlauge und Auslaugen des Rückstandes mit Chloroform wieder gewonnen werden. Das Chlorcaffeïn ist durch ein chlorreicheres Product verunreinigt. Es wird daher mit der fünffachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 drei Stunden auf 130° erhitzt, dann das Ganze zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kalter, stark verdünnter Natronlauge ausgezogen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Dabei gehen in die alkalische Lösung methylirte Harnsäuren über, welche aus den entsprechenden Chlorverbindungen durch die Wirkung der Salzsäure gebildet werden. — *Bildung von Allocaffeïn aus Tetramethylharnsäure.* — Die Murexidreaction der Tetramethylharnsäure ist sehr viel schwächer als die der Harnsäure selbst. Als Hauptproduct der Einwirkung von starker Salpetersäure oder Chlorwasser entsteht Allocaffeïn[1]). Dasselbe krystallisirt nach wenigen Minuten, wenn in die 1 proc. wässerige Lösung der Tetramethylharnsäure bei 25° Chlor eingeleitet wird. Das Allocaffeïn, $C_7H_8N_2O_2$, schmilzt bei 206° (corr.), löst sich in etwa 60 Thln. heifsen absoluten Alkohols, viel schwerer in heifsem Wasser, leicht in kalter concentrirter Schwefelsäure und in kalten Alkalien. Ammoniak löst erst in der Wärme reichlich unter gleichzeitiger Zersetzung. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Barytwasser scheint mesoxalsaurer Baryt gebildet zu werden. Von starker Salpetersäure wird die Substanz beim Abdampfen nicht angegriffen. — *Oxytetramethylharnsäure*, $C_9H_{12}N_4O_4$. — 3 g Tetramethylharnsäure werden in 60 g reinem Chloroform gelöst, mit einem starken Strom trockenen Chlors behandelt. Der beim Verdampfen des Chloroforms bleibende syrupöse Rückstand scheidet beim Aufnehmen mit Alkohol Krystalle ab, welche aus heifsem Alkohol in farblosen langen Nadeln vom Schmelzp. 229° (corr.) krystallisiren. Der Körper sublimirt leicht. Beim Erwärmen mit verdünntem Barytwasser wird er zersetzt, wobei sich wahrscheinlich mesoxalsaurer Baryt bildet. Die Oxytetramethylharnsäure hat bisher kein Analogon. — *Verhalten der Tetramethylharnsäure gegen Alkalien.* Die Säure wird von Alkali überraschend leicht zerstört, rasch beim Kochen mit verdünnter Lauge, langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. 3 g fein gepulverte Säure mit 27 ccm Normalkali, bei 15° ge-

[1]) Ann. Chem. **215**, 275.

schüttelt, lösten sich innerhalb sechs Stunden unter Zersetzung klar auf. Die Flüssigkeit roch schwach nach Methylamin, brauchte zur Neutralisation auf Methylorange 38 ccm Normalschwefelsäure, wobei reichlich Kohlensäure entwich. Die Lösung wurde im Vacuum eingedampft, der syrupartige Rückstand mit Chloroform ausgezogen, dann in Wasser gelöst, schwach mit Ammoniak übersättigt, wieder im Vacuum (bei 40°) abgedampft und nochmals mit Chloroform ausgelaugt. Dieses hinterläfst dann beim Verdampfen einen Syrup, der beim Stehen theilweise krystallisirt. Die Krystalle wurden mit kaltem Essigester gewaschen und aus heifsem Aceton umkrystallisirt. Sie zeigen die Zusammensetzung $C_8H_{14}N_4O_2$ und sind wohl das Analogon des Caffeïdins: $C_9H_{12}N_4O_3 + H_2O = C_8H_{14}N_4O_2 + CO_2$, analog wie $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2$. Verfasser nennt daher das Product *Tetramethyluréidin*. Es schmilzt bei 166 bis 168° (corr.) und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur vollständig, wobei Geruch nach Cyansäure auftritt. In Wasser und Alkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich, leicht auch in heifsem Aceton, beim Erkalten krystallisiren farblose kleine Prismen. Schwieriger löst Essigester, noch schwerer Aether. Die wässerige Lösung reagirt nicht auf Curcuma. Die Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ammoniakalische Silberlösung wird bei längerem Kochen reducirt. *Tf.*

Kurt Sembritzki. Ueber Malonyldiäthylharnstoff und 1-3-Diäthylharnsäure[1]). — Um synthetisch Aethylderivate der Harnsäure von bestimmter Structur zu erhalten, ging Verfasser von der *Diäthylbarbitursäure* aus, welche aus *Diäthylharnstoff* und *Malonsäure* gewonnen werden kann. Sie wurde in *Diäthyluramil*, *Diäthylpseudoharnsäure* und endlich *1 : 3-Diäthylharnsäure:*



übergeführt. Die Producte sind im Allgemeinen den Methylverbindungen sehr ähnlich. — *Malonyldiäthylharnstoff*, $C_8H_{12}N_2O_3$, fällt als langsam erstarrendes Oel, wenn 6,2 g Malonsäure mit 11,2 g Diäthylharnstoff und 6 g Phosphoroxychlorid zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und der gelbrothe, grünlich fluores-

[1]) Ber. **30**, 1814—1824.

cirende Syrup nach dem Erkalten mit dem halben Volumen Wasser versetzt wird. Die Mutterlauge giebt an Aether weitere Mengen des Productes ab, welches aber nicht krystallisirt. Die Krystalle wurden aus Benzollösung mit Petroläther gefällt und durch Einimpfen eines fertigen Kryställchens oder längeres Stehenlassen zum Erstarren gebracht. Der Malonyldiäthylharnstoff schmilzt bei 52 bis 53°, ist in kaltem Wasser und Petroläther sehr schwer, in Alkohol und heifsem Wasser leichter, in Benzol, Aether, Methylalkohol, Essigester, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich. Die Krystalle sind rhombisch mit vorherrschendem ∞P, oben begrenzt durch $P\bar{\infty}$. — Werden äquimolekulare Mengen Diäthylharnstoff, Malonsäure und Phosphoroxychlorid erhitzt, so entsteht statt Malonyldiäthylharnstoff der bei 62,5° schmelzende Acetylmalonyldiäthylharnstoff, $C_8H_{11}N_2O_3(C_2H_3O)$, was sich durch den theilweisen Zerfall der Malonsäure in Essigsäure und Kohlendioxyd erklären läfst[1]). — *Diäthylviolursäure*, $C_8H_{11}N_3O_4$, H_2O. Der rohe, ölige Malonylharnstoff wird mit dem doppelten Gewicht Wasser und einem kleinen Ueberschufs von Natriumnitrit oder Kaliumnitrit geschüttelt, wobei unter Selbsterwärmung eine purpurrothe Flüssigkeit entsteht, schliefslich wird noch von aufsen erwärmt und das als Krystallbrei abgeschiedene diäthylviolursaure Alkalisalz aus wenig Wasser umkrystallisirt. Das Kalisalz erscheint als gelbes Krystallpulver, das Natronsalz als rothe Masse. Das erstere scheint die Zusammensetzung $C_8H_{11}N_3O_4 + C_8H_{10}N_3O_4K + 2H_2O$, das letztere $C_8H_{11}N_3O_4 + C_8H_{10}N_3O_4Na + 3H_2O$ zu haben. Durch überschüssiges Alkali tritt rasch Entfärbung und Zersetzung ein. Ein aus der freien Säure in alkoholischer Lösung gewinnbares saures Ammonsalz scheint dem Kalisalz analog zusammengesetzt zu sein, es bildet gelbe Blättchen. Mit überschüssigem Ammoniak entsteht ein blauviolettes Salz, dessen Stickstoffgehalt nach dem Trocknen in einer Ammoniakatmosphäre über Kali der Formel $C_8H_{10}N_3O_4(NH_4)$ entspricht und welches beim Umkrystallisiren aus Wasser ins gelbe Salz übergeht. Das Baryum- und Bleisalz fallen als Niederschläge. Das Ferrosalz fällt aus einer nicht zu verdünnten Alkalisalzlösung als blauschwarzer Niederschlag, der sich in Wasser tiefblau löst. Versetzt man eine Lösung von Diäthylbarbitursäure in 10000 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Tropfen Natriumnitrit und Ferrosulfat, so tritt die blaue

[1]) Vgl. Grimaux, JB. f. 1879, S. 352 und Conrad u. Guthzeit, JB. f. 1882, S. 394.

Farbe dieses Salzes noch deutlich auf. Aus der warm mit Schwefelsäure versetzten Lösung der Salze krystallisirt die freie Säure in kleinen farblosen Blättchen oder in kurzen Prismen. Sie läfst sich nicht glatt vom Krystallwasser befreien, da schon bei längerem Trocknen bei 70° geringe Zersetzung eintritt. Die wasserhaltige Substanz schmilzt gegen 90°, die getrocknete gegen 107°. — *Dibrommalonyldiäthylharnstoff*, $CO[NC_2H_5-CO]_2CBr_2$, entsteht unter Selbsterwärmung beim Eintropfen von Brom in eine wässerige Suspension von Malonyldiäthylharnstoff; sobald eine bleibende bräunliche Färbung auftritt, wird die Bromzufuhr unterbrochen und rasch gegen 100° erwärmt. Beim Abkühlen erstarrt das abgeschiedene Oel krystallinisch und wird aus warmer alkoholischer Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz in Blättern gefällt, welche sich in feuchtem Zustande allmählich roth färben. Derselbe Körper entsteht auf gleiche Weise aus Diäthylviolursäure und dem Acetyldiäthylmalonylharnstoff. Das Dibromproduct schmilzt unscharf bei 86 bis 87° (corr.), ist in heifsem Wasser schwer, in kaltem fast nicht löslich. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst es leicht, Wasser scheidet es unverändert ab, durch Natronlauge wird es zersetzt. Alkohol, Benzol, Aether und siedender Petroläther lösen es leicht. Bei freiwilligem Verdunsten der Petrolätherlösung schiefsen monokline Prismen an [$\dot{a} : b : \dot{c} = 1{,}02840 : 1 : 2{,}33514$, $\beta = 85° 35' 34''$; Formen $\infty P(110)$, $0P(001) + P\bar{\infty}(\bar{1}01)$; Spaltbarkeit nach $0P$]. — *Dichlormalonyldiäthylharnstoff*, $C_9H_{10}N_2O_3Cl_2$, kann direct aus dem Reactionsgemisch von Diäthylharnstoff, Malonsäure und Phosphoroxychlorid gewonnen werden, wenn man es mit $^1/_2$ Vol. Wasser und 1 Vol. concentrirter Salzsäure mischt und dann Kaliumchlorat in kleinen Portionen zusetzt, zuletzt unter gelindem Erwärmen, bis sich freies Chlor zeigt. Das Product scheidet sich in nahezu quantitativer Ausbeute als Krystallmasse ab, welche wie die Bromverbindung gereinigt wird. Sie bildet glänzend weifse Blättchen vom Schmelzp. 87,5° (corr.) und ist dem Bromderivat in allen Punkten ähnlich. — Wurde roher Malonyldiäthylharnstoff mit nitrithaltiger Salpetersäure behandelt, so erhielt Verfasser ein krystallinisches, schwer lösliches Product vom Schmelzp. 180° und der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_6O_9$, dessen Natur nicht völlig aufgeklärt ist; daneben entsteht *Diäthylalloxan*, welches in der Mutterlauge des erstgenannten Körpers bleibt. Wird diese mehrere Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet die filtrirte Flüssigkeit bei mehrtägigem Stehen neben Schwefel in geringer Menge harte, glasglänzende Krystalle von *Tetraäthylalloxanthin*, $C_{16}H_{22}N_4O_8$, aus, welche bei

162° unter Zersetzung schmelzen, in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, sich in 30 bis 40 Thln. heifsem Wasser unter theilweiser Zersetzung lösen und im Uebrigen der Cumalinsäure sehr ähnlich sind. — *1-3-Diäthyluramil*, $CO(NC_2H_5{-}CO)_2CHNH_2$. In 10 Thle. einer Jodwasserstoffsäure, gewonnen durch Verdünnen einer solchen vom spec. Gew. 1,96 mit $^1/_5$ Vol. Wasser, welche auf — 20° gekühlt ist, wird 1 Thl. gepulverte Diäthylviolursäure eingetragen, wobei alsbald Jod frei wird. Man schüttelt eine bis zwei Stunden mit Phosphoniumjodid unter allmählicher Erwärmung auf Zimmertemperatur. Das jodwasserstoffsaure Diäthyluramil hat sich dann in kleinen bräunlichen Prismen abgeschieden. Es wird mit einem kleinen Ueberschufs von Natriumacetat zersetzt. Das freie Uramil ist aber wenig beständig und wurde nicht ganz rein erhalten. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Benzol in der Kälte wenig löslich. Beim Erhitzen färbt es sich roth und schmilzt gegen 200° unter Zersetzung. — *1-3-Diäthylpseudoharnsäure*, $CO(NC_2H_5{-}CO)_2CH{-}NH{-}CO{-}NH_2$. 2 g rohes Diäthyluramil werden mit 1,25 g reinem Kaliumcyanat und 2,5 ccm Wasser 15 Minuten im Wasserbade erwärmt, wobei die anfangs tiefblaue Färbung in Roth umschlägt. Nach Zusatz von etwas Alkohol wird heifs filtrirt. Beim Erkalten fallen seideglänzende, verfilzte, schwach roth gefärbte Nädelchen von diäthylpseudoharnsaurem Kali, welches auch von kaltem Wasser nur 3 Thle. zur Lösung verlangt. Von Essigsäure wird das Salz nicht zersetzt, Mineralsäuren fällen die freie Säure, welche aus heifsem Wasser umkrystallisirt wird. Sie schmilzt gegen 196° (corr.) unter Röthung und Zersetzung, verlangt etwa 18 Thle. kochenden Wassers zur Lösung und krystallisirt in kurzen vierseitigen Prismen oder spiefsigen Nadeln, oder endlich mikroskopischen Blättchen. Von heifsem Alkohol braucht sie etwa 13 Thle. zur Lösung. Auch in Aether ist sie löslich. — *1-3-Diäthylharnsäure*, $C_9H_{12}N_4O_3 + H_2O$, fällt beim Erhitzen von Diäthylpseudoharnsäure mit 15 Thln. 25 proc. Salzsäure auf 100° während vier bis fünf Stunden direct krystallinisch aus und wird beim Umkrystallisiren aus 50 Thln. siedenden Wassers in farblosen Nadeln erhalten, welche unter dem Mikroskop als vierseitige, gestreckte, am Ende etwas schräg begrenzte Prismen erscheinen. Das Krystallwasser entweicht bei 105° vollständig, beim Erhitzen über 300° tritt allmähliche Zersetzung ein. In heifsem Alkohol ist die Säure so leicht löslich, wie in Wasser, sehr schwer löslich dagegen in Aether. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. *Tf.*

K. Weber, R. Pott und B. Tollens. Ueber Verbindungen

von Formaldehyd und Harnsäure[1]). — Wird in 50 g 40proc. Formaldehydlösung unter Erwärmen auf 100 bis 110° Harnsäure eingetragen, so lange sich solche löst (ca. 22 g), so scheidet sich allmählich als krystallinisches Pulver *Diformaldehyd-Harnsäure*, $C_5H_4N_4O_3 + 2CH_2O$, aus. Beim längeren Kochen mit Wasser wird die Verbindung unter Abspaltung von Formaldehyd zersetzt. Die Mutterlauge derselben liefert mit Alkohol und Aether ein Gummi, das beim Zerreiben mit Alkohol und Aether pulverförmig wird und 4 bis 5 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. Harnsäure enthält. Aus seiner concentrirten wässerigen Lösung scheidet sich Diformaldehyd-Harnsäure aus. Letztere erweist sich bei der Titration als einbasisch. *Tf.*

Säurenitrile.

Wilhelm Kerp. Ueber eine Umwandlung von Nitriten in Cyanide[2]). — Wird ein Gemisch molekularer Mengen von Natriumacetat und Natriumnitrit erhitzt, so erfolgt eine explosionsartige Reaction, welche meist das Gefäfs zertrümmert. Durch genügenden Zusatz von Soda (1 Thl. auf 1 Thl. des Gemisches) kann die Reaction derart gemäfsigt werden, dafs das erweichte Salzgemenge ohne Explosion lebhaft aufglimmt. Das Reactionsproduct ist durch ausgeschiedene Kohle dunkel gefärbt und besteht aus Natriumcarbonat und Cyannatrium. Der Procefs dürfte unter intermediärer Bildung von nitrosoessigsaurem Natrium nach folgendem Schema verlaufen:

$$CH_3.COONa + NaO.NO = NaOH + NO.CH_2.COONa$$
$$NO.CH_2.COONa = HCN + HO.COONa.$$

Die Ausbeute an Cyannatrium beträgt jedoch höchstens 25 Proc. der nach obiger Gleichung zu erwartenden Menge, da bei der Reaction ganz beträchtliche Blausäuremengen entweichen. — Ein molekulares Gemisch von Natriumformiat und Natriumnitrit explodirt bei längerem Erhitzen; es bildet sich hierbei lediglich Natriumcarbonat. Beim Verschmelzen mit Natriumnitrit giebt Natriumpropionat geringe Mengen Cyanid, neutrales weinsaures Natrium dagegen unter lebhaftem Abbrennen Kohle und beträchtliche Mengen von Cyanid, wobei Wasser, Blausäure und Ammoniak entweichen. Natriumacetat, mit Salpeter verschmolzen, explodirt bekanntlich äufserst heftig. Auch hier kann die Reaction durch

[1]) Ber. **30**, 3514—3515. — [2]) Daselbst, S. 610—612.

Vermischen mit Soda gemäfsigt werden. Das Reactionsproduct besteht hauptsächlich aus Carbonat, gröfseren Mengen von Natriumcyanat und geringen Mengen von Cyannatrium. *Hr.*

Alfred Kirby Huntington[1]) gewinnt *Blausäure* durch Vermischen von Acetylen mit Stickoxyd und Verpuffen des Gasgemisches, am besten mit Hülfe des elektrischen Funkens. Es entsteht Cyanwasserstoff nach der Gleichung: $C_2H_2 + NO = CNH + CO + H$. Das Verfahren gestattet gleichzeitig den Betrieb einer Gasmaschine. *Sm.*

A. von Rad und J. Rosenfels[2]) stellen *Cyanide* her, indem sie über *Baryum-* und *Calciumcarbid*, gemischt mit Alkalicarbonat, bei Rothgluth Stickstoff oder Ammoniak leiten. Zur Gewinnung von *Ferrocyaniden* werden Calcium- und Baryumcarbid zusammen mit Alkalicarbonaten und stickstoffhaltigen thierischen Stoffen bei Rothgluth erhitzt. *Sm.*

Nikodem Caro und Adolph Frank[3]) stellen *Cyanverbindungen aus Carbiden* dar, indem sie, bei Abwesenheit von Wasserdampf, gebundenen Stickstoff, z. B. Ammoniak oder Stickoxyd, auf Carbide einwirken lassen. *Sm.*

H. Mehner[4]) schaltet bei seinem *Verfahren zur Darstellung von Cyaniden*, um das nach Patent 91814 dargestellte Cyan unmittelbar zu binden, der Cyanidschmelze an der Anode Kochsalz und dergl. vor. *Sm.*

T. L. Willson[5]) beschrieb ein *Verfahren und einen Apparat zur Herstellung und Verarbeitung von Stickstoffverbindungen.* Im Wesentlichen stimmt der Inhalt dieses Patentes überein mit Folgendem.

Derselbe[6]) veröffentlichte nämlich weiterhin ein *Verfahren zur Herstellung von Cyaniden und anderen stickstoffhaltigen Verbindungen.* Man bringt Stickstoff in Berührung mit einem bereits gebildeten Carbid oder leitet das Gas in den Carbidofen ein, resp. läfst man vermittelst glühender Kohlen von Sauerstoff befreite Luft durch frisch abgestochenes, noch geschmolzenes Carbid hindurchströmen. Man erhält sowohl mit Carbiden der Metalle, als auch der Metalloide, z. B. Silicium, Cyanverbindungen. Behandelt man die gewonnenen Erdalkalicyanide mit überhitztem Wasser-

---

[1]) Patentbl. **18**, 43, 624; D. R.-P. Nr. 93852; Chemikerzeit. **21**, 2, 13. — [2]) Chemikerzeit. **21**, 48, 479; Engl. Pat. Nr. 1022. — [3]) Patentbl. **18**, 27, 428. — [4]) D. R.-P. Nr. 94493. — [5]) Chem. Ind. **20**, 14, 300; Engl. Pat. Nr. 21755. — [6]) Chem. Ind. **20**, 14, 299; Engl. Pat. Nr. 21997.

dampf, so resultirt Ammoniak; Alkalicarbonate führen dieselben über in Alkalicyanide.

T. Troymann[1]) beschrieb *Verbesserungen im Verfahren zur Herstellung von Cyaniden durch Fixirung des Luftstickstoffs.* Mit Kalium- oder Natriumcarbonat getränkte Koksstücke werden in einer mit basischem Material ausgekleideten Kammer oder einem ebenso vorbereiteten Schachtofen den Gichtgasen ausgesetzt, die aus einem Bessemerconverter oder einem basischen Stahlofen herstammen. Aus dem Koks läfst sich das gebildete Cyankalium oder -natrium auswaschen, resp. wird es durch Luft und Dampfstrom in Ammoniak verwandelt. *Sm.*

Auch John Finlay[2]) liefs sich ein *Verfahren zur Herstellung von Cyaniden und Sulfocyaniden* schützen. Ueber ein Gemisch gleicher Theile Kohle, Alkali, Erdalkali, am besten Baryumcarbonat, wird bei 1000° Stickstoff und schweflige Säure geleitet. Durch die Lauge des entstandenen Cyanids, Rhodanids und Hydroxyds prefst man einen Strom Luft, der vorher über glühende Kohlen strich. Es entweicht so, eventuell unter Abscheidung von Erdalkalicarbonaten, Blausäure, welche in Alkalilaugen aufgefangen wird. *Sm.*

Georg Petschow[3]) stellt *Alkalicyanide* dar, indem durch geschmolzenes Alkali gasförmiger Stickstoff und fein zertheilte Kohle hindurchgeblasen wird. Mit gleichem Erfolge lassen sich auch Ammoniak resp. Kohlenwasserstoffe verwenden. *Sm.*

Die Arbeit von E. Bergmann[4]) über die *Darstellung von Cyaniden aus Ammoniak und den Ammoniakwässern des Leuchtgasprocesses* ist auch in ein anderes Journal[5]) übergegangen.

Denis Larce[6]) stellte ebenfalls Untersuchungen an *über die Bildung von Cyanammonium und dessen fabrikmäfsige Darstellung*[7]). Im Gegensatz zu den Angaben Bergmann's[7]) wird festgestellt, dafs beim Ueberleiten von Ammoniak in Gasform über glühende Kohle zwischen den Temperaturen von 1000 bis 1100° stets *Cyanammonium* sich bildete. Dabei ist die Ausbeute an Cyan gröfser, wenn ein Gemenge von Ammoniak mit Wasserstoff und Stickstoff zur Verwendung gelangt. Diese Ausbeute erreicht ihr

---

[1]) Chem. Ind. [6] **20**, 139. — [2]) Daselbst **20**, 14, 299 f. — [3]) Patentbl. **18**, 717; Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 19; D. R.-P. Nr. 94114. — [4]) JB. f. 1896, S. 943. — [5]) Monit. scientif. **11**, 44—56, 661. — [6]) Compt. rend. **124**, 15, 819—821. — [7]) Vgl. vorstehendes Referat und Reichardt und Bueb, JB. f. 1896, S. 950.

Maximum bei 1100° und bei Einhaltung der Proportion $1\,NH_3 : 26(N + H_{10})$. Unter diesen Bedingungen bilden sich mindestens 70 Proc. Cyanammonium vom freien Stickstoff des Gasgemenges. *Sm.*

H. Y. Castner[1]) bewirkt die *Herstellung von Cyanalkalien* in besonders zu diesem Zwecke construirten Apparaten gemäfs den Gleichungen: I. $NH_3 + Na = NH_2Na + H$; II. $NH_2Na + C = CNNa + H_2$. *Sm.*

Zur *Herstellung von Alkalicyaniden* verwendet hingegen J. R. Moise[2]) ein feinpulveriges Gemenge von 50 kg Borstickstoff, 250 kg kohlensaurem Kalium, 30 kg Kienrufs oder anderer kohlenstoffreicher Substanzen. Bei Rothgluth verläuft die Reaction nach der Gleichung $4\,BN + 3\,K_2CO_3 + 2\,C = B_4O_7K_2 + 4\,CNK + CO_2$. Sollen *Ferrocyanide* erhalten werden, so fügt man vor oder nach dem Glühen 10 Proc. Eisenfeile hinzu. *Sm.*

H. Bower[3]) empfiehlt *Neuerungen in den Methoden zur Abscheidung der Cyanverbindungen aus Gaswasser oder anderen Lösungen.* Eisen oder irgend ein Eisensalz wird zur ammoniakalischen Lösung in genügender Menge zugefügt, um Eisenverbindungen mit dem vorhandenen Cyan bilden zu können. Auf Zusatz von Kalk destillirt man das Ammoniak ab. Die nun Calciumferrocyanid und -sulfocyanid haltende Flüssigkeit behandelt man mit einer sauren Lösung von Cuprochlorid. Der abgetrennte Niederschlag wird im Autoclaven mit Eisenschnitzeln oder reducirtem Eisen (Ferr. red.) erhitzt, wodurch Kupfersulfid und Ferrocyaneisensalze sich bilden. Letztere können leicht in Ferrocyanalkalien übergeführt werden. *Sm.*

Nach G. P. Lewis und Fr. S. Cripps[4]) geschieht die *Gewinnung von Cyanverbindungen* aus den Abfallproducten der Gasbereitung wie folgt: Das Ammoniak wird aus den Gaswässern durch Destillation mit Kalk ausgetrieben; es entstehen Rhodan- und Ferrocyancalcium. Man sättigt die Lösung mit schwefliger Säure oder schwefelsaurem Eisenoxydul und fällt vermittelst Kupfersalzen unlösliches, weifses Kupferrhodanür. Letzteres behandelt man mit dem bei der Ammoniakdestillation resultirenden Ammoniumhydrosulfid, wodurch lösliches Rhodanammonium neben unlöslichem Schwefelkupfer gebildet wird. Um die entsprechenden

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 288; D. R.-P. Nr. 90999. — [2]) Zeitschrift angew. Chem. 1897, S. 289; D. R.-P. Nr. 91708. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, II, 129; Engl. Pat. Nr. 361. — [4]) Chem. Rundsch. **6**, 110; Engl. Pat. Nr. 5184; Chem. Soc. Ind. J. **16**, 9, 738.

Alkalisalze zu gewinnen, verwendet man Kalium- resp. Natriumhydrosulfid. *Sm.*

G. P. Lewis[1]) berichtete über das *Cyan als Gasanstalts-Nebenproduct.* Die technische Verwerthbarkeit zeigt folgende Tabelle:

	Relatives Gewicht	Relativer Werth auf Gewicht berechnet
Kaliumcyanid, KCN	1,00	1,00
Kaliumrhodanid, KCNS	1,50	0,75
Kaliumferrocyanid, $K_4Fe(CN)_6 . 3\,aq.$	1,08	0,50
Natriumferrocyanid, $Na_4Fe(CN)_6 . 12\,aq.$	1,32	0,45
Ammoniumrhodanid, NH_4CNS	1,20	0,60

Nach Lewis' Ansicht ist im Rohgas *Cyan*, $(CN)_2$, oder *Cyanwasserstoff*, CNH, enthalten. Zur directen Gewinnung von Cyan aus Rohgas benutzt er eine alkalische Suspension von Eisensulfid: $FeS + 3K_2CO_3 + 6CNH = K_4Fe(CN)_6 + H_2S + 2CO_2 + 2H_2O$; es mufs jedoch vorher eine gute Reinigung von Ammoniak und dessen Salzen erfolgt sein. Aus der Waschflüssigkeit gewinnt man durch Behandeln mit schwefelwasserstoffhaltigen Abgasen Rhodanide. Nach dem Austreiben des Ammoniaks mit Kalk hinterbleiben Ferrocyanide und Rhodanide des Calciums: $2NH_4CNS + CaO = Ca(CNS)_2 + 2NH_3 + 2H_2O$ und $(NH_4)_4 Fe(CN)_6 + 2CaO = Ca_2Fe(CN)_6 + 4NH_3 + 2H_2O$. Vermittelst Kupfersalzen läfst sich schliefslich Rhodankupfer abscheiden. *Sm.*

Neuerungen in der Herstellung von Ferrocyaniden aus Sulfocyaniden beschrieben J. T. Conroy, F. Hurter und J. Brock[2]). Es werden Calciumsulfocyanid und Ferrochlorid mit Eisen, am besten mit Ferr. red., gemäfs der Gleichung $Fe(CNS)_2 + 2Fe = Fe(CN)_2 + 2FeS$, im Autoclaven erhitzt. Zur Gewinnung von Natriumferrocyanid behandelt man das Reactionsgemisch einfach mit Natronlauge. Um jedoch Ferrocyankalium herzustellen, zersetzt man dasselbe mit starker Salzsäure und sammelt den hierbei sich entwickelnden Schwefelwasserstoff. Alsdann wird das Eisencyanür ausgewaschen und mit Kalilauge digerirt. Das

[1]) Chemikerzeit. **21**, Rep. 139. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, II, 142; Engl. Pat. Nr. 3869; Chem. Rundsch. **4**, 72.

beim ersten Procefs zurückbleibende Eisensulfür wird ebenfalls in Schwefelwasserstoff und Eisenchlorür umgesetzt, welches letztere Product man wieder zur Reaction verwendet. *Sm.*

J. Raschen und J. Brock[1]) brachten eine *Neuerung im Verfahren zur Herstellung von Cyaniden und Ferrocyaniden aus Sulfocyaniden unter Gewinnung der Nebenproducte.* Eine Lösung von Natrium- resp. Calciumrhodanid in 4 bis 5 Thln. Wasser fliefst langsam in ein Bassin mit Wasser oder Mutterlauge der vorigen Operation. Zugleich strömt Salpetersäure resp. ein Gemisch von Chilisalpeter und Schwefelsäure in dasselbe Bassin ein, in welchem die Flüssigkeit fortwährend bis fast zum Sieden erhitzt und umgerührt wird, wobei Luftzutritt zu vermeiden ist. Man verwendet einen Ueberschufs von Säure; die entweichenden Gase leitet man durch einen Scrubber, in dem Wasser von 80° die nitrosen Dämpfe zurückhält. Die sich bildende Salpetersäurelösung kann bei der nächsten Operation Verwendung finden. Die Gase kommen nun in Berührung mit kaltem Wasser, das den gröfsten Theil der Blausäure absorbirt, deren letzte Antheile von Kalkwasser (Bildung von Calciumcyanid) aufgenommen werden. Calciumcyanid liefert mit Alkalicarbonat das Alkalicyanid. Den Kalkscrubber verläfst noch Stickoxyd, welches durch Wasserdampf und Luft in Salpetersäure übergeführt wird. Die Blausäurelösung wird durch Neutralisiren mit Alkalien ebenfalls in Alkalicyanid umgewandelt; vermittelst des so gewonnenen Alkalicyanids werden die Eisencyandoppelverbindungen nach bekannten Verfahren dargestellt. Das Eindampfen der Cyanidlösungen erfolgt vorzugsweise im Vacuum. *Sm.*

W. Maisel. Ueber den Nachweis der Cyanverbindungen in forensen Fällen[2]). — Verfasser bringt eine ausführliche Literaturübersicht und daran anschliefsend seine eigenen Versuche über das Verhalten der Cyanide, Doppelcyanide, Ferrid- und Ferrocyanide, Schwefelcyanide und Nitroprusside gegen Luft, beim Erhitzen für sich, gegen Wasser, Kohlen-, Milch-, Wein- und Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen. Weitere Versuche betreffen die Jacquemin'sche[3]) Methode, das Verhalten der unlöslichen Ferrocyanide gegen 1 proc. organische Säuren, die quantitative Bestimmung des Cyanwasserstoffs in forensen Fällen, das Verhalten desselben und des Cyankaliums bei längerer Berührung

[1]) Chem. Ind. **20**, 14, 299; Engl. Pat. Nr. 21 678. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **36**, 740—744; Forschungsber. über Lebensm. **2**, 399. — [3]) Ann. chim. phys. **4**, 135.

mit Blut, Fleischmassen etc., den spectroskopischen Nachweis der Cyanverbindungen im Blut. (Nach Verfasser existirt das Cyanmethämoglobin Kobert's nicht.) Endlich bespricht Verfasser speciell die Methoden zum Nachweis des Cyanquecksilbers. *Bl.*

William J. Sharwood. Bemerkungen zu der Bestimmung des Cyans durch Silbernitrat bei Anwendung von Jodkalium und Ammoniak als Indicatoren[1]). — Seit der Einführung des Cyanidprocesses zur Goldgewinnung aus den Golderzen sind die Methoden zur Bestimmung des Cyans in Alkalicyaniden von besonderer Wichtigkeit. Die besten volumetrischen Methoden sind diejenigen von Liebig (Titration mit Normal-Silbernitratlösung, bis der entstehende Niederschlag bleibt) und diejenige von Fordos und Gelis (Titration mit Normal-Jodlösung); bei der Methode von Hannay (Titration mit Normal-Quecksilberchloridlösung bei Gegenwart von Ammoniak, bis der Niederschlag bleibt) ist bei Gegenwart verschiedener gewöhnlich vorkommender Verunreinigungen der Endpunkt der Reaction nicht deutlich erkennbar. Gewöhnlich wird Liebig's Methode wegen ihrer Einfachheit und der Beständigkeit der Titrationslösung angewendet. Die Hauptreactionen bei der praktischen Anwendung des Cyanidprocesses sind hierbei folgende: 1. für Goldlösungen, ursprünglich aufgestellt von Elsner, die Nothwendigkeit von freiem Sauerstoff ist zuerst von Mac Arthur hervorgehoben, aber von Mac Laurin verwirklicht, $4\,KCN + 2\,Au + O + H_2O = 2\,KAuCN_2 + 2\,KOH$; 2. für Fällung durch metallisches Zink: $2\,KAuCN_2 + Zn = K_2ZnCN_4 + 2\,Au$. Abgesehen von den durch diese Reaction gegebenen Verbindungen fanden sich als Verunreiniger der Golderze ferner noch die verschiedensten Verbindungen in den Lösungen, wie Kaliumauro-, Kaliumauri-, Kaliumsilber-, Quecksilber-, Ferro-, Ferricyanid, Doppelcyanide von Kupfer, Nickel oder Kobalt und wahrscheinlich Mangan, Cyanate, Thiocyanate, Sulfide, Thiosulfate, Ammoniakverbindungen, Oxamide, Formiate u. s. w., Arsenite und Antimonite oder deren Sulfosalze, grofse Mengen von Kalksalzen, Alkalichloriden, -sulfaten und -carbonaten. In dem käuflichen Cyankalium ist das Kalium öfters durch Natrium vertreten, jedoch ist dieses ohne Einfluſs auf den Verlauf des Processes. Aetzalkalien, alkalische Plumbite, Kalk, Seife und gewisse oxydirende Mittel wie Brom, Cyanbrom, Quecksilberchlorid und die Peroxyde von Natrium und Baryum werden gelegentlich während des Processes zugesetzt. Nach Liebig's Methode wird das Cyan in Lösungen von alkalischen

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 400—434.

Cyaniden und von Cyansäuren nach Neutralisation mit Natrium- oder Kaliumcarbonat ermittelt; die Endreaction besteht in der Fällung von Silbercyanid; ein Zusatz von Alkalichlorid als Indicator stört die Reaction nicht. Cyan in Quecksilbercyanid, Cyanbromid und in den alkalischen Doppelcyaniden von Silber, Gold, Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Zink und einigen anderen Metallen kann dadurch nicht bestimmt werden. Einige dieser Substanzen, so die beiden zuletzt genannten Metalle, beeinträchtigen auch die Bestimmung von freiem Alkalicyanid. Lösungsmittel für Silbercyanid, wie Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Thiosulfat, verzögern die Endreaction etwas und geben zu hohe Resultate. Sulfide verdunkeln die Endreaction durch Fällung von Schwefelsilber und eine grofse Menge freien Alkalis giebt zu hohe Resultate. Mac Arthur hat zuerst auf Jodkalium als Indicator hingewiesen, wobei als Endresultat Jodsilber entsteht, welches durch Ammoniak nicht verändert wird. 1893 hat M. G. Denigès eine Methode zur volumetrischen Bestimmung des Silbers vorgeschlagen, nach welcher zunächst eine bestimmte Menge Cyankalium zugesetzt wurde, aber mehr als zur Bindung des Silbers nothwendig war, darauf Ammoniak und Jodkalium und nun mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung zurücktitrirt wurde. Die nach dieser Methode erhaltenen günstigen Resultate gaben Veranlassung, Jodkalium und Ammoniak auch als Indicatoren bei der Cyanbestimmung zu verwenden. In gleicher Weise ist Denigès vorgegangen, jedoch erstrecken sich dessen Versuche nur auf wenige der in den Cyanlösungen vorkommenden Verunreinigungen. Bei diesen Versuchen wurde eine grofse Menge der vorher als Verunreinigung in den Lösungen vorkommenden Substanzen in geringer und gröfserer Menge in ihrer Wirkung auf die durch diese Methode erzielten Resultate untersucht und kommt auf Grund dieser Versuche der Verfasser zu folgendem Verfahren: Zu der zu untersuchenden Cyanlösung werden 5 ccm käuflichen Ammoniaks und 2 ccm einer 5 proc. Jodkaliumlösung gesetzt und mit Normal-Silbernitratlösung in der Kälte bis zur bleibenden Trübung titrirt. Zweckmäfsig stellt man sich ein Gemisch der beiden Indicatoren her. Thiosulfat verursacht leicht Fehler, die durch Zusatz von gröfseren Mengen Jod gehoben werden. Bei Sulfiden verwendet man statt Jodkalium 5 bis 10 ccm einer Lösung von 0,5 g Jod und 2 bis 3 g Jodkalium in 100 ccm Wasser, fügt dann Ammoniak hinzu und titrirt; hierbei ist eine Controle nothwendig, inwieweit eine Aenderung in der Titration durch die veränderten Indicatoren herbeigeführt wird. Wenn gröfsere Mengen Sulfide, oder wenn

andere reducirende Mittel zugegen sind, so fügt man zu der doppelten Menge der Lösung etwas Natronlauge, dann alkalische Bleilösung in sehr geringem Ueberschuſs, schüttelt um, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf, filtrirt und gebraucht die Hälfte des Filtrates zur Titration. Bei Gegenwart von Zink ist ein gröſser Ueberschuſs von Kali- oder Natronlauge erforderlich; man erhält sowohl das Cyan in Kaliumzinkcyanid, wie in freiem Cyankalium. Freies Cyankalium kann genau bestimmt werden, indem man einen anderen Theil der Lösung mit Salzsäure ansäuert, die Cyanwasserstoffsäure durch Verdampfen entfernt, Zink durch Normallösung von Ferrocyanid bestimmt und für jedes Atom Zink vier Aequivalente Cyan oder Cyankalium subtrahirt (oder für 1 mg Zink 1,6 mg Cyan oder 4 mg Cyankalium). Schneller, aber weniger genau kann man das freie Cyankalium bestimmen, indem man zunächst einige Tropfen einer 5 proc. Ferrocyankaliumlösung zusetzt und nun direct mit Silbernitrat bis zur schwach flockigen Trübung titrirt; sodann einem anderen Theil der Lösung Ammoniak, Jodkalium und Natronlauge zusetzt und das Gesammtcyan titrirt. Bei kleinen Mengen Kupfer kann das als Doppelcyankupfer vorhandene Cyan annähernd berechnet werden, indem 3 bis 4 Atome Cyan für 1 Atom Kupfer gesetzt werden; das Kupfer wird colorimetrisch durch Ammoniak bestimmt, nachdem die Cyanwasserstoffsäure durch Salpeter- oder Schwefelsäure ausgetrieben ist. Bei Gegenwart von Calcium, Magnesium oder Mangan wird Chlorammonium, bei Gegenwart von Aluminium oder Blei Aetzalkali zugesetzt. Gold, Silber und andere störende Substanzen sind meist nur in so geringen Mengen vorhanden, daſs sie die Resultate merklich beeinträchtigen. Bei gröſseren Mengen oder wenn Brom oder andere oxydirende Substanzen zugegen sind, wurden besondere Methoden angewendet, indem zu den oxydirenden Lösungen Thiosulfat oder Permanganat zugesetzt wurde, sodann zu einem bestimmten Volumen eine bestimmte Menge Cyankalium und nun unter Zusatz von Jodkalium und Ammoniak mit Silbernitrat titrirt wurde. Die Untersuchung unreiner Lösungen giebt nach dieser Methode genauere Resultate, als die ursprüngliche Methode Liebig's. 108 g Silber = 170 g Silbernitrat entsprechen 52 g Cyan = 130 g Cyankalium. Man verwendet zweckmäſsig eine Silberlösung von nicht über $^1/_{20}$-normal. Für technische Zwecke nimmt man 1,305 g Silbernitrat auf 100 ccm Wasser. *Hf.*

Raoul Varet[1]) beschrieb die *Einwirkung des Ammoniaks*

[1]) Ann. chim. phys. **10**, 5.

auf Zinkcyanid, Quecksilbercyanid und auf dessen Verbindungen mit Halogeniden. $Zn(CN)_2 . 2 NH_3 . H_2O$ bildet sich beim Sättigen einer heifsen ammoniakalischen Lösung von *Cyanzink* mit Ammoniak in Form prächtiger, farbloser Prismen. An der Luft verwittert das Salz rasch, indem es Ammoniak verliert; in wässerigem und alkoholischem Ammoniak ist es leicht löslich. Durch Trocknen in einem Strome trockenen Ammoniakgases hinterbleibt $Zn(CN)_2 . NH_3$, welches auch entsteht, wenn man die ammoniakalische Lösung von Cyanzink unter einer Glocke abdunsten läfst. Auch trockenes Cyanzink addirt 2 Mol. Ammoniak beim Ueberleiten dieses Gases. — *Concentrirtes* Ammoniak löst *Quecksilbercyanid* zu $2 Hg(CN)_2 . 4 NH_3 . H_2O$, lange Nadeln[1]). Es verliert an der Luft leicht Wasser und Ammoniak, bei 100° hinterläfst es reines Quecksilbercyanid. Beim Lösen von Quecksilbercyanid in gewöhnlicher Ammoniakflüssigkeit und Hinzufügen von $^1/_{10}$ des Gewichts Ammoniak zur gesättigten Lösung und Abkühlen resultiren weifse, kurze Kryställchen, $2 Hg(CN)_2 . 2 NH_3 . H_2O$. Leicht veränderlich an der Luft, lösen sich die Krystalle sowohl in wässerigem, als auch in alkoholischem Ammoniak. Sättigt man eine alkoholische Lösung von Ammoniak bei 50 bis 60° mit Quecksilbercyanid, indem man fortwährend trockenes Ammoniak einleitet, so resultiren durchsichtige Prismen, $Hg(CN)_2 . 2 NH_3$, die das Ammoniak sehr leicht verlieren. Erwärmt man eine 40° warme, gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid in Ammoniak mit einem Ueberschufs dieses Salzes, dann fallen beim Abkühlen kurze, durchsichtige Kryställchen, $Hg(CN)_2 . NH_3$, aus. Ueberleiten von Ammoniak über gepulvertes Quecksilbercyanid liefert $Hg(CN)_2 . 2 NH_3$. — Ammoniak zersetzt das *Quecksilberchlorocyanid* nach den Gleichungen:

I. $Hg(CN)_2 . HgCl_2 = HgCN_2 + HgCl_2$;
II. $HgCl_2 + 2 NH_3 = Cl—Hg—NH_2 + NH_4Cl$.

Ein Zusatz von Cyanzink zur Flüssigkeit bewirkt Auflösung des Niederschlages und beim Eindunsten hinterbleibt $Hg(CN)_2 . Zn(CN)_2 . HgCl_2 . 4 NH_3 = 2 Hg(CN)_2 . ZnCl_2 . 4 NH_3$. — Auch alkoholisches Ammoniak zersetzt das Quecksilberchlorocyanid unter Bildung von $2 HgCl_2 . 3 NH_3$ (unlöslich) und $Hg(CN)_2 . 2 NH_3$ (löslich). — Ueberleiten von Ammoniak über fein pulverisirtes Quecksilberchlorocyanid liefert bei 70° $2 Hg_2(CN)_2Cl_2 . 3 NH_3$. — Der Körper $2 Hg(CN)_2 . ZnCl_2 . 4 NH_3$ entsteht ferner beim Uebersättigen

[1]) Vgl. F. W. Schmidt, Ber. **27**, 1624—1627: *Ueber die Anwendung einer ammoniakalischen Lösung von Quecksilbercyanid zur quantitativen Analyse.*

einer Lösung des Salzes $2\,Hg(CN)_2 . ZnCl_2 . 7\,H_2O$ mit Ammoniak und Verdunstenlassen der ammoniakalischen Lösung; vergleiche oben. — Warme Ammoniakflüssigkeit löst das Salz, $2\,Hg(CN)_2 . ZnBr_2 . 8\,H_2O$, zu $2\,Hg(CN)_2 . ZnBr_2 . 4\,NH_3$. — Analog bilden sich $2\,Hg(CN)_2 . CuCl_2 . 4\,NH_3$, $2\,Hg(CN)_2 . CuBr_2 . 4\,NH_3$, $2\,Hg(CN)_2 . CdBr_2 . 4\,NH_3 . 2\,H_2O$ [1]) (letzteres aus $2\,Hg(CN)_2 . 2\,CdBr_2 . 6\,H_2O$), und $2\,Hg(CN)_2 . CdJ_2 . 4\,NH_3$. *Sm.*

Ueber Cyanstickstofftitan in einem Hochofenproducte schrieb Léon Franck [2]). Aus einer Schlacke konnte Verfasser ca. 20 g der gelblich kupferrothen Krystalle von *Cyanstickstofftitan* isoliren; es besafs Würfelform und das spec. Gew. 5,28. Schwefelsäure und Salpetersäure greifen die Krystalle nicht an, beim Glühen im Wasserdampfstrome entsteht jedoch *Blausäure*, *Ammoniak*, Wasserstoff unter Hinterlassung von *Titansäure*. Ein Gemisch von Salpetersäure und Flufssäure löst die Krystalle fast vollständig auf. Dieser bleibende geringe Lösungsrückstand besteht nach Franck aus titansäurehaltigem, diamantähnlichem, krystallisirtem Kohlenstoff. Das Cyanstickstofftitan soll daher ein Flufsmittel für Diamant abgeben, wie manche Diamanten ihre Färbung Titanoxyden verdanken. *Sm.*

J. F. Heymans u. Paul Masoin. Die antitoxische Wirkung des Natriumhyposulfits auf normale Doppelnitrile [3]). — Am stärksten toxisch wirkt das cyansaure Doppelnitril, schwächer das malonsaure, noch schwächer das bernsteinsaure und das pyroweinsteinsaure Nitril. Das Natriumhyposulfit wirkt dem malonsauren Nitril gegenüber antitoxisch. Die Dosis pro 1 kg beträgt 55 mg. *Wr.*

J. Pfeifer [4]) brachte *Beiträge zur Blutlaugensalzfabrikation.* Er bespricht die Verluste, welche beim Schmelzverfahren stets auftreten. *Sm.*

W. A. Kistjakowsky. Methode zur Titration des Ferrocyankaliums [5]). — Zur Titration des Ferrocyankaliums empfiehlt der Verfasser Silbernitrat unter Anwendung von Kaliumbichromat als Indicator. Da die Reaction zwischen Ferrocyankalium und Silbernitrat ziemlich langsam verläuft, so mufs als Schlufsmoment derjenige angenommen werden, wo die Färbung eine halbe Minute bestehen bleibt; um ein Ermüden des Auges zu vermeiden, wird

---

[1]) Dieses geht bei 100° ohne Ammoniakverlust in das wasserfreie Salz, $2\,Hg(CN)_2 . CdBr_2 . 4\,NH_3$, über. — [2]) Chemikerzeit. **21**, 520. — [3]) Ann. Inst. Past. **11**, 2; Ref.: Chemikerzeit. **21**, 79. — [4]) Chem. Rundsch. **12**, 228 ff. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 362; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 643.

bei der zweiten Titration der Indicator erst gegen das Ende zugefügt. *Br.*

Fr. Faktor[1]) stellt *Wismuthblau* dar durch Versetzen einer Wismuthchloridlösung mit Ferrocyankalium, Schütteln des ursprünglich gelben Niederschlages mit Luft, wobei dasselbe eine hellgrüne Farbe annimmt, die nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zunächst in Dunkelgrün, später in Dunkelblau übergeht; die sich entwickelnden Dämpfe lassen die Anwesenheit von Blausäure (Geruch) erkennen. Nach der Analyse besteht das Wismuthblau aus: Fe 27,52 Proc., Bi 14,33 Proc., Cl 2,42 Proc., O 1,10 Proc., H_2O 6,70 Proc., CN 47,93 Proc. In Wasser und kalter verdünnter Salzsäure ist das Wismuthblau unlöslich. Verdünnte Alkalilaugen ändern seine Farbe in Grün um, beim Kochen scheiden sie aufserdem Eisenhydroxyd ab. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Ammoniak ohne Einwirkung auf Wismuthblau, bei langem Kochen wird dessen Farbe jedoch grünblau. *Sm.*

G. C. Stone und D. A. von Ingen[2]) untersuchten die *Ferrocyanide von Zink und Mangan* genauer bei Gelegenheit der Prüfung der Methode zur *Titration von Zink- und Mangansalzen* vermittelst Ferrocyankalium. Aus neutraler Lösung in der Kälte fällt $Fe(CN)_6K_2Zn$ resp. $Fe(CN)_6K_2Mn$. Aufserdem entstehen je nach den Bedingungen Salze der Reihen $[Fe(CN)_6]_{n-1}R_nK_{2n-4}$ und $Fe(CN)_6K_{4-n}Fe(CN)_6R_2$, weshalb bei der Titration die Vorschrift genau einzuhalten ist. *Sm.*

Ueber denselben Gegenstand berichteten auch Edmund H. Miller und J. A. Mathews[3]). Sie fanden gleichfalls, dafs die Niederschläge, welche Ferrocyankalium mit Chlorzink- und Chlormanganlösung geben, keine normalen Ferrocyanide, sondern Doppelsalze dieser mit Ferrocyankalium sind. Die Ferrocyanide, die sich bilden, wenn das Metallsalz im Ueberschufs sich befindet, enthalten *kein* Krystallwasser. Der Niederschlag in überschüssiger, wenig Salzsäure haltender Chlorzinklösung ist $[Fe(CN)_6]_2K_2Zn_3$; bei Ueberschufs von Ferrocyankalium fällt hingegen $[Fe(CN)_6]_5K_6Zn_7$. Mit überschüssigem Manganchlorür entsteht $5\,Fe(CN)_6Mn_2 . 4\,Fe(CN)_6K_4$, überschüssiges Ferrocyankalium bewirkt jedoch einen Niederschlag, in dem Fe : Mn = 16 : 17[4]) sich verhält. — Die Reaction, welche unter den angegebenen Bedingungen verläuft nach der Gleichung: $2\,Fe(CN)_6K_4 + 3\,ZnCl_2 = [Fe(CN)_6]_2Zn_3K_2 + 6\,KCl$, empfiehlt sich demnach für die *Titration der*

[1]) Chemikerzeit. **20**, Rep. 88, 263. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 542. — [3]) Daselbst, S. 547. — [4]) D. h. ein Salz, $15\,Fe(CN)_6Mn . Fe(CN)_6Mn_2$.

Zinksalze, weniger jedoch für die der Manganosalze, und zwar auch schon deshalb, weil die Kaliummanganoferrocyanide nicht ganz unlöslich sind. *Sm.*

Frank H. Leeds. Notes on prussian blue [1]). — Der Verfasser beschreibt die verschiedenen Handelssorten von Berlinerblau in Bezug auf ihren Gehalt an basischem Eisen. *v. Lb.*

Gustav Buchböck. Ueber das Molekulargewicht des Ferrocyanäthyls [2]). — Das Molekulargewicht wurde aus der Gefrierpunktserniedrigung der Lösung in Wasser zu 328 bestimmt, entsprechend der einfachen Formel $(C_2H_5)_4Fe(CH)_6$. Es ist hierdurch erwiesen, dafs einzelne Eisenatome in dieser Verbindung und somit auch in den Ferroverbindungen überhaupt zweiwerthig sind und dafs es nicht richtig ist, die Zweiwerthigkeit für scheinbar zu halten und Doppelatome –Fe–Fe= in den Ferroverbindungen anzunehmen. *Bdl.*

F. S. Hyde. Darstellung von Nitroprussidnatrium [3]). — 60 g Ferrocyankalium werden mit einer Mischung von 150 g Salpetersäure und 100 ccm Wasser übergossen. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung wird auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren abgedampft, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Ferrosulfat keine blaue Färbung mehr giebt. Aus der auf die Hälfte ihres Volumens abgedampften Flüssigkeit scheiden sich bei langsamer Abkühlung Kaliumnitratkrystalle ab. Die von den Krystallen decantirte Lösung wird durch Einrühren von trockenem Natriumcarbonat neutralisirt, auf dem Wasserbade erwärmt und filtrirt. Das rothe Filtrat wird auf die Hälfte seines Volumens abgedampft und bei langsamer Abkühlung krystallisiren gelassen. Die von der Mutterlauge getrennte Krystallisation wird durch möglichst wenig Wasser von den mitausgeschiedenen Nitraten befreit und die zurückbleibenden rothen Krystalle von Nitroprussidnatrium werden durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 25 Proc. des Gewichtes vom angewandten Ferrocyankalium. *Hr.*

G. Venturoli. Ermittelung der Nitroprusside in Vergiftungsfällen [4]). — Im Harn eines durch Nitroprussidnatrium vergifteten Hundes ist kein Nitroprussid, wohl aber Nitrit und Rhodanwasserstoff nachweisbar, welche Substanzen sich nach Verfasser durch

[1]) Analyst **22**, 9—10. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **23**, 157—158. — [3]) Amer. Chem. J. **19**, 23—24. — [4]) Boll. chim. farm. **36**, 129; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 180.

Einwirkung der Schwefelalkalien auf das Nitroprussid im Darm gebildet haben. Nitroprusside coaguliren bei Anwesenheit von Essigsäure Proteïde, ähnlich wie Ferrocyankalium und können durch Befeuchten des gewaschenen Coagulums mit Schwefelammon an der violetten Färbung desselben erkannt werden. *Bl.*

E. Fleurent[1]) glaubt unter den Producten der *Einwirkung von Salpetersäure auf Kobalticyankalium* das „Nitroprussidkalium des Kobalts“ aufgefunden zu haben. *Sm.*

V. Höbbling[2]) berichtete *über die Darstellung von Rhodanbaryum aus gebrauchter Gasreinigungsmasse.* Durch Erhitzen der Masse mit einem 10 bis 15 Proc. betragenden Ueberschusse an Schwefelbaryum im Autoclaven bei 3 Atm. Druck wird schon nach einer halben Stunde alles vorhandene Cyan in Rhodanbaryum übergeführt. Die Trennung dieses Salzes von dem Baryumsulfidüberschusse geschieht entweder durch Einleiten von schwefliger Säure oder von Kohlensäure unter möglichster Ausnutzung der hierbei sich bildenden Nebenproducte, wie Schwefel, Baryumthiosulfat resp. Schwefelwasserstoff und Baryumcarbonat etc. *Sm.*

F. D. Chattaway und H. P. Stevens[3]) unterwarfen *die Reduction der Perthiocyansäure* einer genaueren Untersuchung. Wenn diese Säure mit Zinn und Salzsäure behandelt wird, so bilden sich *Schwefelkohlenstoff* und *Thioharnstoff* gemäfs der Gleichung $H_2N_2C_2S_3 + 2H = CSN_2H_4 + CS_2$, in fast theoretischer Menge. Nebenbei entstehen minime Quantitäten von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd, die ihre Entstehung einer „Hydrolyse“ eines kleinen Theils der Perthiocyansäure verdanken: $H_2N_2C_2S_3 + 2H_2O = CSN_2H_4 + H_2S + CO_2 + S$. Mit dem gleichen Vortheile läfst sich amorpher Phosphor, Jod und Wasser als Reductionsmittel verwenden. — Zinnchlorür und concentrirte Salzsäure liefern, mit Perthiocyansäure im Einschlufsrohre auf 170° erhitzt, dieselben Reactionsproducte, jedoch wird der Thioharnstoff bei der hohen Reactionstemperatur weiter zersetzt. Aehnlich wirkt rauchende Jodwasserstoffsäure beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 130°; hierbei werden aufserdem gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 118° erhalten, welche auch beim Krystallisiren von Perthiocyansäure sich zu bilden scheinen. — Natriumamalgam verursacht wahrscheinlich den gleichen Verlauf der Reduction,

---

[1]) Compt. rend. **125**, 537 f. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 297 f. — [3]) Chem. Soc. J. **71**, 416, 833—837.

aber das zugleich resultirende Alkali löst einen Theil der Perthiocyansäure auf, wodurch dieser der Reaction fast vollständig sich entzieht, andererseits verwandelt es den Schwefelkohlenstoff in Thiocarbonat, das bei höherer Temperatur sich weiter zersetzt in Carbonat resp. Sulfid; ebenso wird ein Theil des Thioharnstoffs zerlegt in Carbonat, Sulfid und Ammoniak. *Sm.*

A. Held [1]) fand einen *neuen Weg zur Herstellung von Chlorcyan.* Setzt man zu dem Quecksilbercyanid vor der Einwirkung des Chlors eine äquivalente Menge Alkalichlorid hinzu, so bildet sich gegenüber dem früheren Vorgange gut die doppelte Menge Chlorcyan, CNCl. Versuche, das theure Quecksilbercyanid durch Cyankalium zu ersetzen, hatten anfangs nicht ganz den erwünschten Erfolg, es zeigte sich jedoch, dafs ein Zusatz von Zinksulfat vollkommen zweckentsprechend ist. Man erhält gute Ausbeuten an Chlorcyan, wenn man eine Lösung von *Cyankalium* (4 Mol. = 260 g) und *Zinksulfat* (ca. $^1/_3$ Mol. = 90 g) in 8 Liter Wasser mit Chlor sättigt, so zwar, dafs man mit dem Einleiten von Chlor aufhört, noch bevor die weifse Fällung von Zinkcyanid sich völlig aufgelöst hat. 1 Liter der so dargestellten Flüssigkeit enthält ungefähr $^1/_2$ Mol. = 30 g CNCl. *Sm.*

Paul Lemoult. Ueber das Cyanamidsilber CN_2Ag_2 [2]). — Cyanamidsilber, CN_2Ag_2, ist nach Lemoult ein gelblicher Niederschlag, der sich bei der Einwirkung einer ammoniakalischen Silbernitratlösung auf die Wasserlösung von Cyanamid bildet. Er ist unlöslich in kochendem Wasser. Seine Bildungswärme aus den Elementen beträgt, nach verschiedenen Methoden ermittelt, — 50 bis — 52,4 Cal. Diese Zahl steht mit den Eigenschaften der Substanz im Einklang, welche an der Luft erhitzt bei gegen 200° explodirt. Im luftleeren Raume kann sie dagegen stundenlang auf 360° ohne Veränderung erhitzt werden. *Mg.*

A. Colson. Synthetische Methoden, welche aus der Untersuchung der Cyanalde (Aldehydcyanhydrate) hervorgegangen sind [3]). — Der Inhalt dieser zusammenfassenden Abhandlung wurde grofsentheils schon in einzelnen Mittheilungen veröffentlicht. I. *Einwirkung von Chlorcyan auf Aether* [4]). Der dabei entstehende *Cyanäther* $C_2H_5O.CH(CH_3).CN$, der auch als *Aethylmilchsäurenitril* betrachtet werden kann, siedet unter 765 mm Druck bei 131°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 190° geht er in das Amid der Aethyl-

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 287. — [2]) Compt. rend. **125**, 782—784. — [3]) Ann. chim. phys. [7] **12**, 231—257. — [4]) Compt. rend. **119**, 1213—1215.

milchsäure [1]) über. Umgekehrt kann das Nitril aus dem Aethylmilchsäureamid mit Fünffach-Chlorphosphor dargestellt werden. Das Nitril wird bei —21° nicht fest; es hat bei 0° das spec. Gew. 0,894; es ist sehr wenig löslich in Wasser, nach allen Verhältnissen mischbar mit Aether, Alkohol, Essigsäure. Ein *physikalisch isomeres Aethylmilchsäurenitril* entsteht, wenn die Einwirkung von Chlorcyan auf Aether nicht im Sonnenlichte erfolgt. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 129 bis 130°, hat bei 12° das spec. Gew. 0,87 und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. II. *Derivate der Cyanalde* [2]). Das *Acetat des Cyanalds* [Acetylmilchsäurenitril] [3]) $CH_3.CH(O_2C_2H_3).CN$ entsteht bei der Behandlung von Milchsäurenitril mit Acetylchlorid. Es siedet unter 760 mm Druck bei 169°, hat bei 0° das spec. Gew. 1,052, löst sich sehr leicht in organischen Lösungsmitteln, sowie in seinem 25fachen Gewicht Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur wird der Ester durch Wasser nur langsam in Essigsäure und Milchsäurenitril verseift; auch bei 140° ist die Verseifung selbst nach drei Stunden noch nicht vollständig; statt des Milchsäurenitrils treten aber dann seine Zerfallsproducte, Aldehyd und Blausäure, auf. Beim Erhitzen des Acetylmilchsäurenitrils mit Silberacetatlösung auf 140° entstehen Essigsäure, Blausäure und reducirtes Silber. Diese Reaction, sowie die schon in der Kälte eintretende Spiegelbildung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung sind für die Ester der Cyanalde charakteristisch. Das Cyanaldacetat verbindet sich in einer Kältemischung mit Chlorwasserstoffgas zu einem krystallinischen Product $C_5H_7NO_2$, HCl. Obgleich das Cyanaldacetat ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, blieben Versuche, es durch lebende Keime zu activiren, erfolglos. — Das *Propionat des Cyanalds* $CH_3.CH(O_2C_3H_5).CN$ entsteht aus Milchsäurenitril und Propionylchlorid. Es ist eine süfs schmeckende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,022 bei 0°, dem Siedep. 181 bis 182° unter 760 mm Druck und von normaler Dampfdichte. Es löst sich in seinem 30fachen Gewicht Wasser. Durch kochendes Wasser wird es in Propionsäure, Aldehyd und Blausäure gespalten. — Das isomere *Acetat des Propylcyanalds* $C_2H_5.CH(O_2C_2H_3).CN$, aus dem Cyanhydrat des Propylaldehyds und Acetylchlorid, hat bei 0° das spec. Gew. 1,019, siedet unter 764 mm Druck bei 183° und löst sich sehr wenig in Wasser. — Das *Isobutylcyanaldacetat* $(CH_3)_2.CH.CH(O_2C_2H_3).CN$ wird erhalten,

[1]) JB. f. 1859, S. 294. — [2]) Compt. rend. 120, 101—104. — [3]) P. Henry, JB. f. 1889, S. 640.

indem man zu überschüssigem abgekühltem Acetylchlorid langsam und unter Umrühren Isobutylaldehydcyanhydrat hinzufügt, dann allmählich auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem das überschüssige Acetylchlorid verjagt ist, destillirt man den Rückstand zuerst im Vacuum, dann unter gewöhnlichem Druck. Die Verbindung siedet unter 762 mm Druck bei 189° und ist in Wasser fast unlöslich. — Ueber die *Amide der Acetylmilchsäure* wurde bereits früher [1]) berichtet. III. *Synthese von Amiden, Säurechloriden und Säurefluoriden* [2]). Den früheren Mittheilungen ist noch Folgendes hinzuzufügen. *Aethyllactamid* $CH_3.CH(OC_2H_5).CO.NH_2$ kann dargestellt werden, indem man eine Mischung von 1 Mol. Aethylmilchsäurenitril und 3 bis 4 Mol. Essigsäure in der Kälte mit Chlorwasserstoffgas sättigt und in geschlossenem Gefäfse einige Tage stehen läfst. Das Amid bleibt in dem entstandenen Acetylchlorid und der überschüssigen Essigsäure gelöst, die man durch Destillation zuletzt im Vacuum entfernt. — Das Acetylmilchsäurenitril verwandelt sich unter denselben Bedingungen in Acetyllactamid; aber das gleichzeitig entstandene Acetylchlorid wirkt hierauf ein und führt es theilweise in Acetylacetmilchsäureamid $C_2H_3O.NH.CO.CH(C_2H_3O_2).CH_3$ über. — Die Esterification der Alkohole durch Chlorwasserstoffgas erklärt sich ebenfalls dadurch, dafs dieses die Säuren partiell in Chloride überführt. Das hierbei entstehende Wasser wird von dem Chlorwasserstoff zu dem Hydrat $HCl + 2H_2O$ gebunden. *O. H.*

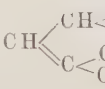
G. Errera. Ueber die Condensation des Cyanacetamids mit Chloroform [3]). — Cyanacetamid reagirt bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Chloroform genau wie Cyanessigäther:

$$2CH_2\langle^{CN}_{CONH_2} + CHCl_3 + 4NaOC_2H_5 = CH\langle^{CNa\langle^{CN}_{CONH_2}}_{C\langle^{CN}_{CONH_2}} + 3NaCl + 4C_2H_6O.$$

Die Condensation geht glatt von statten. Es entsteht das Natriumsalz des $\alpha\gamma$-Dicyanglutaconamids in Form hellgelber, seideglänzender Nadeln. Man löst in Wasser und fällt mit Salzsäure die freie Verbindung aus. Sie bildet so glänzende Blättchen bei langsamem und aus langen Nadeln bestehende Flocken bei raschem Abkühlen. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 280°. Löst man in

[1]) Compt. rend. **121**, 825—827. — [2]) Daselbst, S. 1155—1156; **122**, 243—244; JB. f. 1896, S. 674; Bull. soc. chim. [3] **17**, 55—60. — [3]) Gazz. chim. ital. **27**, II, 412.

concentrirter Schwefelsäure, so steigt die Temperatur beträchtlich. Hält man einige Zeit auf 100° und versetzt dann mit Wasser, so fällt ein gelber, in Wasser schwer löslicher Körper aus, in welchem eine CN-Gruppe in $CONH_2$ verwandelt ist, ein Amid der α-Carboxyl-γ-cyanglutaconsäure,



Gelbe Blättchen aus kochendem Wasser, Kalium- und Natriumverbindung sind in Wasser leichter löslich als die entsprechenden Dicyanglutaconamidsalze. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, kommt es beim Ausfällen mit Wasser unverändert wieder heraus. Setzt man der schwefelsauren Lösung concentrirte Essigsäure zu, so resultirt eine Verbindung, die wahrscheinlich ein wenig beständiges Schwefelsäure-Additionsproduct ist. *Stl.*

Wassilij Solonina. Ueber Azelaïnsäurenitril und Nonomethylendiamin [1]). — Beim Einwirken von Phosphorpentachlorid auf Azelaïnsäureamid erhielt der Verfasser das Nitril der Azelaïnsäure als farbloses, unter 20 mm Druck bei 195 bis 196° siedendes Oel. Mit Alkali läfst sich das Nitril quantitativ zur Säure verseifen, mit Natrium und Alkohol wird es zur Base (Nonomethylendiamin) reducirt, welche eine weifse, bei 37,5° schmelzende, bei 258 bis 259° siedende Krystallmasse darstellt und begierig Wasser und Kohlensäure anzieht. Das Chlorhydrat bildet mit Platinchlorid und (Unterschied vom Hexamethylendiamin) mit Quecksilberchlorid schwer lösliche Doppelsalze. Von Derivaten wurden dargestellt: das Benzoylderivat (Schmelzp. 118,5°), das Dibenzylsulfonnonomethylendiamid (alkalilöslich, schmilzt bei 74°), das Dibenzolsulfonnonomethylennitrodiamid (unlöslich in Alkali, schmilzt bei 86 bis 87° und explodirt heftig bei weiterem Erhitzen), der Phenylsulfoharnstoff (Schmelzp. 104,5°), der gewöhnliche Harnstoff (Schmelzp. 190°). Der zum Vergleich dargestellte Harnstoff des Hexamethylendiamins schmilzt bei 196°. *Br.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 410—414; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 848—849.

Diazoverbindungen, Metallorganisches.

Hantzsch u. Sauer. Ueber Isonitramine und deren Spaltung in untersalpetrige Säure[1]). — Die Formel der untersalpetrigen Säure läfst eine Tautomerie im Sinne der folgenden Formeln für möglich erscheinen:

$$1.\ HON{=}NOH \longrightarrow 2.\ H{-}N{<}\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix} \longrightarrow 3.\ \begin{matrix}H{-}N{=}O\\H{-}N{=}O\end{matrix}$$

Der Benzylester der untersalpetrigen Säure entspricht der Formel 1., das Nitrosobenzol der Formel 3. Durch Ersatz des H in Formel 2. würden Nitrosohydroxylamine entstehen, welche nach den Ansichten des Verfassers zur Classe der Isonitramine zu zählen sind. Wie nun aus einem echten organischen Nitroamin, dem nitrocarbaminsauren Kali, das Nitroamid entsteht, sollte durch Spaltung eines Isonitramins untersalpetrige Säure zu erhalten sein. Es wurden nun zunächst einige Isonitraminderivate der Formel

$$X{-}N{<}\begin{matrix}NO\\OCH_2{-}C_6H_5\end{matrix}$$

dargestellt. Salzsaures α-Benzylhydroxylamin wurde durch Chlorkohlensäureester in das Urethan,

$$N{<}\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\H\\OCH_2C_6H_5\end{matrix},$$

übergeführt (Schmelzp. 31°), und dieses durch Nitrosiren in den Nitrosooxyurethanbenzylester übergeführt (Oel, Siedep. 106° bei 35 mm Druck). In analoger Weise entsteht mit Benzolsulfochlorid der bei 107° schmelzende Benzsulfhydroxamsäurebenzyläther, $C_6H_5{-}SO_2{-}NH{-}O{-}CH_2{-}C_6H_5$, und dessen Nitrosoderivat (gelbes Oel). Bei dem Versuche, diese Nitrosokörper zu verseifen, entsteht unter Stickstoffentwickelung Benzaldehyd, eine Reaction, welche wahrscheinlich dem durch Verseifen primär entstehenden Benzylhyponitrit zuzuschreiben ist. Das freie Isonitraminurethan,

$$CO{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\N_2O_2H\end{matrix},$$

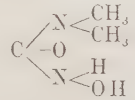
aus dem von Hantzsch[2]) beschriebenen Oxyurethan durch Nitrosiren dargestellt, zeigt übrigens das gleiche Verhalten und liefert kein Hyponitrit. Versuche, Hydroxamsäuren zu nitrosiren, was möglich erscheint, wenn man diesen Körpern die Formel

$$R{-}C{<}\begin{matrix}O\\N{<}H\\OH\end{matrix}$$

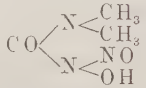
---

[1]) Ann. Chem. **299**, 67—100. — [2]) Ber. **27**, 1254.

zuschreibt, scheiterten. Folgender Weg führte schliefslich zum Ziele. Durch Einwirkung von Phosgen auf salzsaures Dimethylamin entsteht das Dimethylcarbonylchlorid, ein bei 165° constant siedendes Oel, welches bei 0° gegen Alkali so gut wie beständig ist. Durch Einwirkung von Hydroxylamin bei Gegenwart von Soda entsteht glatt der Dimethyloxyharnstoff,



welcher aus der Lösung zwar nicht zu isoliren ist, jedoch mit Stickstofftrioxyd in ein Nitrosoderivat von der Formel



übergeht, das der Flüssigkeit mit Aether entzogen werden kann (gelbliches Oel). Dasselbe ist äufserst unbeständig gegen Alkalien und zerfällt nach der Formel

$$CO{<}\begin{matrix}N(CH_3)_2\\N_2O_2H\end{matrix} + KOH = HKN_2O_2 + NH(CH_3)_2 + CO_2$$

in Kaliumhyponitrit, Dimethylamin und Kohlensäureanhydrid. Die untersalpetrige Säure ist durch ihr gelbes Silbersalz charakterisirt worden. *Mg.*

J. W. Brühl. Ueber acylirte Nitrosamine; ein Beitrag zur Diazofrage[1]). — Durch Untersuchungen von Pechmann's[2]) und Bamberger's[3]) ist der nahe Zusammenhang zwischen aromatischen Nitrosacylaminen und Diazoverbindungen bekannt geworden. Bei seinen Arbeiten über die Spectrochemie des Stickstoffs stellte der Verfasser Beobachtungen an, die auch für die aliphatischen Nitrosacylamine die Diazonatur wahrscheinlich machen. Der Refractionswerth des Nitrosyls, NO, in den wahren Nitrosaminen beträgt im Durchschnitt $r_\alpha = 5{,}33$, in den Nitriten $r_\alpha = 5{,}86$, in dem Nitrosoäthyluräthan dagegen $r_\alpha = 7{,}05$. Die Constitution dieser Verbindung kann daher nicht durch die Formel $C_2H_5.N(NO).CO_2C_2H_5$ ausgedrückt werden. Diese ist vielmehr durch eine Diazoformel mit mehrfacher Bindung zwischen den Stickstoffatomen zu ersetzen, also $C_2H_5.N:N.O.CO_2C_2H_5$, oder $C_2H_5.N:N(:O).CO_2C_2H_5$, oder $C_2H_5.N(:N).O.CO_2C_2H_5$.

[1]) Ber. **30**, 816—821. — [2]) Ber. **25**, 3505; **27**, 651, 703. — [3]) Ber. **27**, 916, 3420; **28**, 830; **30**, 366.

Die von von Pechmann[1]) entdeckte Synthese der Diazoparaffine, sowie der von Thiele[2]) beobachtete Zerfall des Nitrosouräthans in Aethylen, Kohlensäure, Stickstoff und Wasser sind leichter verständlich, wenn man die Nitrosacylamine als Diazoverbindungen betrachtet. *O. H.*

Otto Degner u. H. von Pechmann. Ueber das Verhalten des Diazomethans gegen Nitramine[3]). — Bei der Methylirung tautomerer Verbindungen mit Diazomethan[4]), CH_2N_2, entstehen nach den bisherigen Beobachtungen[5]) vorwiegend die Methylderivate derjenigen Formen, welche den stärksten Säurecharakter besitzen, also Sauerstoffäther. Die Nitramine zeigen in dieser Beziehung ein verschiedenes Verhalten. So giebt Phenylnitramin fast nur Sauerstoffäther (den β-Diazobenzolsäuremethylester Bamberger's[6]); Methylnitramin, Nitroharnstoff u. a. liefern überwiegend Stickstoffäther. Die zuletzt genannten Verbindungen sind daher als echte Nitrokörper mit Imidgruppen aufzufassen. Methylnitramin und Diazomethan reagiren in ätherischer Lösung unter lebhafter Stickstoffentwickelung und geben die berechnete Menge von Dimethylnitramin[7]). Aus Nitroharnstoff und Diazomethan entstehen nur kleine Mengen von *symmetrischem Methylnitroharnstoff* $H_3C.NH.CO.NH.NO_2$. Dieser krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 105 bis 106° und löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln. Er verhält sich wie eine Säure. Das *Kaliumsalz* $KC_2H_4N_3O_3$ fällt aus der alkoholischen Lösung in farblosen Nadeln, die bei 145° unter Zersetzung schmelzen. Seine wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd ein unlösliches Mercurisalz. Die Hauptmenge des Nitroharnstoffes spaltet sich unter dem Einflusse des Diazomethans in Isocyansäure und Nitramid ($H_2N.CO.NH.NO_2 = HN:CO + NH_2.NO_2$), welche in Form ihrer Methylderivate als Methylisocyanat und Methyl-, bezw. Dimethylnitramin auftreten. Der Isocyansäure-Methyläther findet sich im ätherischen Destillat, das mit Ammoniak Methylharnstoff, mit Wasser symmetrischen Dimethylharnstoff liefert. Mit Anilin giebt es *symmetrischen Methylphenylharnstoff* $CH_3.NH.CO.NH.C_6H_5$, glänzende, farblose Blättchen vom Schmelzp. 149 bis 150°. Der analog dargestellte *Methyl-p-bromphenylharnstoff* $CH_3.NH.CO.NH.C_6H_4Br$ krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 212°. Mit Phenylhydrazin

[1]) Ber. **27**, 1888; **28**, 855, 1624. — [2]) Ann. Chem. **288**, 279, 307. — [3]) Ber. **30**, 646—654. — [4]) Ber. **27**, 1888; **28**, 855. — [5]) Ber. **28**, 1624. — [6]) Ber. **27**, 374. — [7]) JB. f. 1883, S. 636; f. 1884, S. 501.

bildet das Methylisocyanat *Methylphenylsemicarbazid* $CH_3.NH.CO.NH.NH.C_6H_5$, glänzende Blättchen, welche bei 148° erweichen, zwischen 154 und 155° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Chloroform und nicht in Ligroin lösen. Durch Quecksilberoxyd wird das Semicarbazid zu *Methylamidocarbonylazobenzol* $CH_3.NH.CO.N:NC_6H_5$ oxydirt, welches aus siedendem Ligroin in rothen Nadeln vom Schmelzp. 86° krystallisirt. — Methylharnstoff giebt beim Nitriren nicht den oben beschriebenen symmetrischen, sondern *asymmetrischen Methylnitroharnstoff* $H_2N.CO.N(CH_3)NO_2$. Dieser krystallisirt aus heifsem Benzol in farblosen Nadeln, welche bei 156 bis 157° unter Gasentwickelung schmelzen und sich schon bei 100° allmählich vollständig verflüchtigen. Das *Kaliumsalz* $KC_2H_4N_3O_3$ wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in farblosen, bei 160° unter Zersetzung schmelzenden Nädelchen gefällt. Beim Erhitzen mit Ammoniakwasser auf 100° giebt der asymmetrische Methylnitroharnstoff Methylnitramin. Merkwürdiger Weise entsteht also beim Nitriren des Methylharnstoffs das asymmetrische, beim Nitriren des Aethylharnstoffs das symmetrische Nitroderivat. Dafs der Aethylnitroharnstoff von Thiele und Lachmann[1]) symmetrische Constitution besitzt, folgt daraus, dafs er bei der Behandlung mit Diazomethan *Isocyansäure-Aethylester* giebt. *O. H.*

Johannes Thiele und Wilhelm Osborne. Ueber Derivate des Prozans[2]). — Durch Einwirkung von Cyankali auf Diazoguanidinnitrat entsteht ein Diazoguanidincyanid von der Formel $N-C-N=N-NH-C\leqslant^{NH}_{NH_2}$, die erste rein aliphatische Diazoamidoverbindung, deren $-C\equiv N$-Gruppe schrittweise in $-CONH_2$, $C\leqslant^{NH}_{HH_2}$, $C\leqslant^{NOH}_{NH_2}$, $C\leqslant^{O}_{OC_2H_5}$ überführbar ist. Durch Behandeln mit Bisulfit wurden einzelne dieser Körper in Sulfosäuren übergeführt, welche die Gruppe

$$\begin{array}{c} NH—N—NH— \\ | \\ SO_3H \end{array}$$

enthalten. Es gelingt nicht, $NH_2-NH-NH_2$ aus diesen abzuspalten, vielmehr werden durch Alkali die Componenten zurück erhalten, resp. tritt Zerfall der Kette ein. Aus der Verbindung $NH_2-CO-NH-N=N-C\leqslant^{NH}_{NH_2}$ entsteht eine leicht wieder rückoxydirbare

[1]) Ann. Chem. **288**, 285. — [2]) Ber. **30**, 2867—2869.

Verbindung von grofser Zersetzlichkeit, von der wahrscheinlichen Formel $NH_2CO-NH-NH-NH-C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$. Es scheint nach Allem, dafs der Stickstoffwasserstoff, $NH_2-NH-NH_2$, nicht darstellbar ist. *Mg.*

Phosphorverbindungen. Metallorganische Verbindungen.

Peter Fireman [1]) untersuchte die *Einwirkung einiger Aether auf Phosphoniumjodid* und fand, dafs dieselbe nach den Gleichungen: $2PH_4J + 3R_2O = 2PR_3.HJ + 3H_2O$ und $PH_4J + 2R_2O = PR_4J + 2H_2O$ vor sich geht. Er erhielt durch sechsstündiges Erhitzen von Phosphoniumjodid (8 g) mit Aethyläther (5 g) im geschlossenen Rohre auf 160° ein Gemisch von *Triäthylphosphin* (als jodwasserstoffsaures Salz) und *Tetraäthylphosphoniumjodid* und ebenso durch ein- bis zweistündiges Erhitzen von Jodphosphonium (16 g) mit durch eine Kältemischung aus festem Kohlendioxyd und Aether verflüssigtem Methyläther (9 bis 10 ccm) auf 120 bis 140° ein Gemisch von *Trimethylphosphin* (als jodwasserstoffsaures Salz) und *Tetramethylphosphoniumjodid*. Die Einwirkung der Aether auf Phosphoniumjodid verläuft hiernach also in ganz derselben Weise wie die der entsprechenden Alkohole auf das Phosphoniumjodid, nur vollzieht sie sich bei den Aethern schneller und bei niedrigerer Temperatur als bei Anwendung der Alkohole. *Wt.*

C. V. Joergensen [2]) fand bei der Untersuchung der *Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Zinkäthyl* eine bequeme und gefahrlose Methode zur Darstellung von *Triäthylphosphinoxyd*, welche darin besteht, dafs Zinkäthyl mit einem Ueberschusse an Phosphoroxychlorid ca. 10 Tage hingestellt und die Reaction danach durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet wird, wobei der Ueberschufs an Phosphoroxychlorid abdestillirt. Aus der zurückbleibenden, harzigen, beim Abkühlen krystallinisch erstarrenden Masse wird das *Triäthylphosphinoxyd*, $(C_2H_5)_3PO$, vom Schmelzp. 53° und Siedep. 243° gewonnen. *Wt.*

A. Michaelis und Th. Becker [3]) stellten die *Constitution der phosphorigen Säure* in folgender Weise fest: Sie erhielten durch 60stündiges Erhitzen von phosphorigsaurem Blei (1 Mol.)

[1]) Ber. **30**, 1088. — [2]) Chemikerzeit. **20**, Rep. 306. — [3]) Ber. **30**, 1003—1009.

mit Jodäthyl (2 Mol.) im geschlossenen Rohre auf 175° *Phosphorigsäurediäthyläther*. $(C_2H_5)_2PO_3H$, als leicht bewegliche, wasserhelle, unter gewöhnlichem Druck bei 184 bis 185° siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und dem spec. Gew. 1,0555 bei 20,5°. Derselbe erwies sich als völlig identisch mit dem von Thorpe und North[1]) durch Einwirkung von Phosphorigsäureanhydrid auf Alkohol erhaltenen Ester. Durch Behandeln in ätherischer Lösung mit Natrium und Jodäthyl wurde er in *Aethylphosphinsäureäthyläther*, $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$, übergeführt, welcher eine wasserhelle, angenehm nach Aepfeln riechende, unter gewöhnlichem Druck bei 198° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,025 bei 21° bildet und sich von dem von Jaehne[2]) näher untersuchten, bei 191° siedenden und das spec. Gew. 1,075 besitzenden Phosphorigsäureester. $(C_2H_5)_3PO$, dadurch unterscheidet, dafs seine Lösung in Wasser Quecksilberchlorid nicht reducirt, und mit Magnesiumgemisch keinen Niederschlag giebt, ein Beweis, dafs sie frei von phosphoriger Säure und Phosphorsäure ist. Zum Beweise, dafs in diesem aus dem Phosphorigsäurediäthyläther erhaltenen Ester wirklich Aethylphosphinsäureäthyläther und nicht ein Phosphorigsäure- oder Phosphorsäureäthyläther vorlag, wurde von dem Aethylchlorphosphin, $C_2H_5PCl_2$, ausgehend dieses in das Tetrachlorid und letzteres wieder mit Schwefeldioxyd in das bei 175 bis 178° siedende Aethylphosphinsäurechlorid, $C_2H_5POCl_2$ übergeführt und dieses durch Einwirkung von Natriumalkoholat in den Aethylphosphinsäureäthyläther umgewandelt und derselbe mit obigem Ester völlig identisch gefunden. Es ist also hiermit gelungen, aus der phosphorigen Säure in ähnlicher Weise Aethylphosphinsäure zu erhalten, wie man aus der schwefligen Säure Aethylsulfosäure erhält, und somit nachgewiesen, dafs die phosphorige Säure, analog der schwefligen Säure, nach der Formel $HPO(OH)_2$ constituirt ist. *Wt.*

H. v. Baeyer und K. A. Hofmann[3]) stellten *acetodiphosphorige Säure*, $H_3CC(OH)[PO(OH)_2]_2$, dar durch 24stündiges Stehenlassen eines kalt bereiteten Gemisches von Eisessig (100 g) und Phosphortrichlorid (80 g) bei gewöhnlicher Temperatur, darauf folgendes einstündiges Erhitzen am Rückflufskühler und schliefslich einige Minuten langes Erhitzen, nach dem Abdestilliren des Chlorids, auf 120 bis 130°. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen von krystallisirter phosphoriger Säure mit Acetylchlorid

[1]) JB. f. 1890, S. 2019 f. — [2]) JB. f. 1890, S. 1124 ff.; siehe auch JB. f. 1854, S. 562 f.; f. 1875, S. 460 f. — [3]) Ber. 30, 1973.

und schliefslichem Erhitzen auf 120°. Die so gewonnene, durch öftere Ueberführung in das Calciumammoniumsalz gereinigte Säure reducirt zum Unterschiede von der phosphorigen und acetylpyrophosphorigen Säure Silberlösung weder in neutraler, noch in ammonikalischer Lösung. Das *Calciumdiammoniumsalz*, $C_2P_2O_7H_4Ca(NH_4)_2$, krystallisirt in dünnen Nadeln, geht beim Erhitzen auf 80° unter Wasser- und Ammoniakverlust in ein *Calciummonoammoniumsalz*, $C_2P_2O_6H_3CaNH_4$, über und liefert beim Behandeln mit Silbernitratlösung im Ueberschufs ein doppelbrechendes, farblose oder höchstens schwach gelblich gefärbte Stäbchen bildendes *Calciumsilbersalz*, $C_2P_2O_6H_3CaAg$. Dem Calciumdiammoniumsalz entspricht ein *Manganodiammoniumsalz*, $C_2P_2O_7H_4Mn(NH_4)_2$, von schwach röthlicher Farbe. Beim Erwärmen des Calciumdiammoniumsalzes mit Hydroxylaminchlorhydrat und Alkali wird das Ammoniak durch Hydroxylamin ersetzt und die Verbindung $C_2P_2O_7H_4Ca(NH_3OH)_2$ gebildet. Bei Anwesenheit des Hydroxylaminchlorhydrats in starkem Ueberschufs entsteht die Verbindung $C_2P_2O_7H_5Ca(NH_3OH)$. Durch Neutralisiren der acetodiphosphorigen Säure mit Soda unter Zusatz von Salmiak erhält man ein aus farblosen, winzigen, in Wasser ziemlich löslichen Nadeln bestehendes *Dinatriumtriammoniumsalz* von der Formel $C_2P_2O_7H_3Na_2(NH_4)_3.H_2O$, welches beim Erhitzen auf 110° in ein *Dinatriummonoammoniumsalz* übergeht, das beim Behandeln mit Silbernitratlösung ein in farblosen Stäbchen krystallisirendes, in Wasser spurenweise lösliches, auf Lackmus sauer reagirendes *Silbersalz*, $C_2P_2O_7H_5Ag_3$, liefert. Leitet man in die heifse, gesättigte Lösung des Dinatriumtriammoniumsalzes Kohlensäure ein, so scheidet sich ein ziemlich schwer lösliches *Dinatrium diammoniumsalz*, $C_2P_2O_7Na_2(NH_4)_2.2H_2O$, ab, welches doppelbrechende, flache Nadeln von gerader Auslöschung bildet und ziemlich stark sauer auf Lackmus reagirt. Das beim Krystallisiren dieser verschiedenen Natriumammoniumsalze aus saurer Lösung entstehende *Mononatriummonoammoniumsalz*, $C_2P_2O_7H_6Na(NH_4)$, ist in Wasser leichter löslich, als die mehr Base enthaltenden Salze und reagirt auf Lackmus stark sauer. Das endlich beim längeren Erhitzen des Natriumammoniumsalzes mit Natronlauge sich bildende *Natriumsalz*, $C_2P_2O_7H_3Na_5.3H_2O$, krystallisirt in kugelig vereinigten, feinen Nadeln von stark alkalischer Reaction. Das ähnlich krystallisirende, ebenfalls leicht lösliche *Kaliumsalz* besitzt eine analoge Zusammensetzung. Aus diesen Salzen geht hervor, dafs die acetodiphosphorige Säure eine fünfbasische Säure ist. Das Auftreten von Aldehyd und Phosphorsäure bei der

Spaltung dieser Säure weist darauf hin, dafs neben dem normalen Zerfall in Essigsäure und phosphorige Säure eine Oxydation der letzteren auf Kosten der ersteren stattgefunden hat und sprechen diese Thatsachen für die Annahme, dafs in der acetodiphosphorigen Säure beide Phosphoratome direct an Kohlenstoff gebunden sind. Die Bildung der acetodiphosphorigen Säure verläuft demnach wohl in zwei Phasen. Zuerst entsteht acetylphosphorige Säure, $H_3CCO.PO(OH)_2$, indem das direct an Phosphor gebundene Wasserstoffatom der phosphorigen Säure durch Acetyl ersetzt wird, und an die Carbonylgruppe lagert sich dann weitere phosphorige Säure an, vielleicht unter Bildung einer ähnlichen, aber viel beständigeren Bindung wie zwischen Ketonen oder Aldehyden und Bisulfit. Die acetophosphorige Säure ist demnach nach der Formel $H_3CC(OH)[PO(OH)_2]_2$ constituirt. *Wt.*

J. Cavalier[1]) hat seine[2]) Untersuchungen über die *Phosphorsäureäther des Allylalkohols* fortgesetzt. Er hatte früher nachgewiesen, dafs bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf mit dem gleichen Volumen Aether verdünnten Allylalkohol regelmäfsig Monoallylphosphorsäure, $PO_4C_3H_5H_2$, gebildet wird, welche als neutrales Baryumsalz isolirt wird. Er wies nun nach, dafs sich in den Mutterlaugen dieses Baryumsalzes das *Baryumsalz der Diallylphosphorsäure*, $PO_4(C_3H_5)_2H$, findet, welches sich auch aus dem Triallylphosphat gewinnen läfst. Die *Triallylphosphorsäure*, $PO_4(C_3H_5)_3$, erhält man durch Behandeln des Trisilberphosphats mit der berechneten Menge Allyljodid als dunkle, schwer zu reinigende Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Barytwasser zu dem *Baryumsalz der Diallylphosphorsäure* verseift wird. Die *Diallylphosphorsäure*, $PO_4(C_3H_5)_2H$, reagirt auf Methylorange, ihre verdünnten Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig, hydrolysiren sich aber in der Hitze sehr rasch, wobei zuerst Monoallylphosphorsäure entsteht, welche ihrerseits wieder verseift wird und Phosphorsäure giebt. Die Salze der Diallylphosphorsäure sind in Lösung viel beständiger, man erhält sie durch Sättigen der Säure mit den Metalloxyden bezw. -carbonaten und Verdunsten der Lösungen im luftleeren Raume. Das Natrium- und Kaliumsalz sind sehr zerfliefslich und krystallisiren schwer. Das Calcium-, Baryum-, Blei- und Silbersalz krystallisiren wasserfrei und sind, besonders in der Hitze, in Wasser sehr leicht löslich. Das *diallylphosphorsaure Blei* schmilzt bei 151° und zersetzt sich gegen 200° nach der Gleichung:

[1]) Compt. rend. **124**, 91. — [2]) Daselbst **121**, 69.

$[PO_4(C_3H_5)_2]_2Pb = PO_4(C_3H_5)_3 + PO_4(C_3H_5)Pb$ in Triallylphosphorsäure und monoallylphosphorsaures Blei. Bei noch höherer Temperatur verbrennt auch das monoallylphosphorsaure Blei und es hinterbleibt schliefslich Bleipyrophosphat. Das diallylphosphorsaure Silber verhält sich in gleicher Weise. . Die Zersetzungstemperatur des diallylphosphorsauren Calciums ist so hoch, dafs sich auch die Triallylphosphorsäure zersetzt und man fast nur Calciummetaphosphat als Rückstand erhält. *Wt.*

N. Tarugi[1]) berichtete über einige *schwefelhaltige organische Arsenverbindungen.* Durch Einwirkung von Thioessigsäure auf Arsenchlorür bei niederer Temperatur, unter gleichzeitiger Neutralisation der frei werdenden Salzsäure mit Soda, erhielt er eine *Verbindung* von der Formel $(CH_3COS)_2AsCl$ als schwach gelb gefärbte, äufserst zersetzliche Flüssigkeit. Auf Arsenjodür wirkt Thioessigsäure in der Kälte nicht ein, in der Hitze erhält man einen krystallinischen, citronengelben, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslichen Niederschlag von *Arsenschwefeljodür*, $AsSJ$. Auch beim Erhitzen von Thioessigsäure mit Arsenjodür im geschlossenen Rohre auf 200° tritt keine Reaction ein. Bei der Einwirkung von Thioessigsäure auf arsenigsaures Natrium entsteht Thioessigsäureanhydrid, Natriummetasulfoarsenit und Natriumhydroxyd. Erfolgt die Einwirkung aber in Gegenwart von Jod bei niederer Temperatur und unter Lichtabschlufs, so erhält man eine *Verbindung* von der Formel $(CH_3COS)_2As_2S_3$, welche eine in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff unlösliche, nach längerer Zeit zu einer hellgelben Masse erstarrende Flüssigkeit darstellt und sich beim Kochen mit Wasser in Essigsäure und Arsentrisulfid zersetzt. Die Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Acetylbisulfid auf Arsentrisulfid. Durch Behandeln mit gasförmigem Ammoniak verwandelt sie sich in den *Körper* $[-CH_3-COS-As(NH_2)]_2S_2$, welcher ein hellgelbes, in der Kälte in Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig lösliches Pulver darstellt und beim Behandeln mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung in die *Verbindung* $[CH_3-COS-As(OH)]_2S_2$ übergeht. Bei der Einwirkung von Anilin resp. p-Toluidin in alkoholischer Lösung auf die Verbindung $(CH_3COS)_2As_2S_3$ entstehen die *Verbindungen* $[CH_3-COS-As(NHC_6H_5)]_2S_2$ und $[CH_3-COS-As(NHC_7H_7)]_2S_2$. Beide Verbindungen werden durch verdünnte Salzsäure zersetzt und zwar in eine unlösliche, alles Arsen enthaltende Verbindung und einen sich lösenden

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, II, 153.

Körper, aus welcher Lösung bei der Anilinverbindung durch Soda eine honigartige Masse abgeschieden wurde, deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte. Bei der Toluidinverbindung wurde hier durch Soda das schon von Gattermann[1]) und Green[2]) beschriebene *Dehydrothiotoluidin*, $C_{14}H_{12}N_2S$, abgeschieden. Auf arsensaure Salze wirkt Thioessigsäure in Gegenwart von Jod und unter gleichzeitiger Neutralisation mit Pottasche etwas anders ein, als auf die arsenigsauren Salze, indem hier die Bildung eines Additionsproductes von Arsenigsäureanhydrid und Jodkalium von der Formel $2As_2O_3.KJ$ nachgewiesen werden konnte. *Wt.*

Arthur Lachmann. Preparation of zinc ethyl[3]). — Verfasser reducirt ein Gemisch von käuflichem Zinkstaub mit Cuprioxyd und erhält so ein geeignetes Material zur Darstellung gröfserer Mengen von Zinkäthyl. Das so hergestellte Metallpaar reagirt leicht mit Jodäthyl und kann besonders zur Herstellung gröfserer Mengen von Zinkäthyl verwendet werden. Zinkstaub, der im Wasserstoffstrome geglüht ist, giebt für sich allein eine geringere Ausbeute. *Mr.*

E. Ardell[4]) stellte *Verbindungen der Palladiumsalze mit Alkylsulfiden* dar. Durch Behandeln einer Lösung von Kaliumpalladiumchlorür mit der berechneten Menge Aethylsulfid erhielt er die *Verbindung* $Pd[(C_2H_5)_2SCl]_2$, welche aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol in langen, glänzenden, gelbrothen, bei 78° schmelzenden Prismen krystallisirt. Das aus dem Palladiumnitrat gewonnene, entsprechende *Nitrat* schmilzt bei 50°. Aus diesem Chloride und Nitrate wurden durch doppelte Zersetzung noch folgende analog zusammengesetzte Salze erhalten: das bei 98° schmelzende *Bromid*, das bei 110° schmelzende *Jodid* von tiefrother Farbe, welches sich an der Luft leicht zersetzt und dabei bleigraue Farbe annimmt, das bei 145° schmelzende *Nitrit*, das *Sulfat*, *Hydrat*, *Dichromat* und *Oxalat*. Ein Doppelsalz mit Palladiumchlorür hat die Zusammensetzung $Pd[(C_2H_5)_2SCl]_2.PdCl_2$. Durch Einwirkung von Methylsulfid auf eine Kaliumpalladiumchlorürlösung wurde das *Chlorid*, $Pd[(CH_3)_2SCl]_2$, in sechsseitigen, bei 130° schmelzenden Tafeln gewonnen. Weiter wurden noch dargestellt: das bei 125° schmelzende *Bromid*, das schwarzroth gefärbte *Jodid*, das *Nitrat*, das bei 45° schmelzende *Nitrit* und das *Sulfat*. Mit Isobutylsulfid wurden erhalten: das

[1]) JB. f. 1889, S. 869 f. — [2]) Daselbst, S. 872 f. — [3]) Amer. Chem. J. **19**, 410—411. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **14**, 143 (Ref.).

in vierseitigen, gelbrothen, bei 95° schmelzenden Tafeln krystallisirende *Chlorid*, $Pd[(C_4H_9)_2SCl]_2$, das bei 140° schmelzende *Bromid*, das braunviolett gefärbte, bei 145° schmelzende *Jodid*, das *Nitrat*, das *Nitrit* vom Schmelzp. 155° und das *Sulfat*. Mit Isoamylsulfid wurden dargestellt: das in gelbbraunen, vierseitigen, bei 95° schmelzenden Tafeln krystallisirende *Chlorid*, $Pd[(C_5H_{11})_2SCl]_2$, das bei 133° schmelzende *Bromid*, das braunroth gefärbte, bei 143° schmelzende *Jodid*, das *Nitrat*, das *Nitrit* vom Schmelzp. 180° und das *Sulfat*. Das Chlorid, Bromid und Jodid der Aethylsulfidbase, sowie die Chloride der Methyl- und Isoamylbase krystallisiren monosymmetrisch, das Chlorid der Isobutylsulfidbase und das Nitrit der Aethylsulfidbase rhombisch. Während das Platin mit Alkylsulfiden zwei Reihen von Verbindungen, eine α- und eine β-Reihe liefert, konnte bei dem Palladium nur diese eine Reihe von Verbindungen erhalten werden, welche mit den Salzen der α-Reihe des Platins isomorph ist. Auch gelang es, weder Verbindungen mit mehr als 2 Mol. Sulfid zu isoliren, noch Alkylsulfid zu den Salzen des vierwerthigen Palladiums zu addiren. Durch gleichzeitige Einwirkung zweier Sulfide erhielt Ardell die gemischten Sulfinchloride $Pd[(C_2H_5)_2S(C_4H_9)_2S]Cl_2$, $Pd[(C_2H_5)_2S(C_5H_{11})_2S]Cl_2$ und $Pd[(C_4H_9)_2S(C_5H_{11})_2S]Cl_2$. *Wt.*

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

A. Gardeur[1]) berichtete einige *neue Thatsachen zur Geschichte der Friedel-Crafts'schen Reaction.* Er wies nach, dafs bei der Einwirkung von *Dichloräther* (50 g) auf *Benzol* (500 g) bei Gegenwart von *Aluminiumchlorid* (80 g) aufser unangegriffenem Benzol noch Toluol, Aethylbenzol, Diphenylmethan, Dibenzyl und Anthracen gebildet wird. Bei der Einwirkung von *Trichloräthan*, $CHCl_2–CH_2Cl$, (30 g) auf *Benzol* (300 g) bei Gegenwart von *Aluminiumchlorid* (50 g) wurde ein Gemisch von Diphenylmethan, Dibenzyl, Triphenyläthan und Anthracen erhalten. Die Versuche zeigen, dafs unter dem Einflusse des Aluminiumchlorids in gewissen Fällen das Molekül des Dichloräthers, sowie auch das des Trichloräthans gespalten wird. Bei dem Trichloräthan scheinen die normal gebildeten Producte (Dibenzyl und Triphenyläthan) den Spaltungsproducten (Diphenylmethan, Anthracen) ihrer Menge nach das Gleichgewicht zu halten. *Wt.*

J. Norman Collie. A space formula for benzene[2]). — Die an der Hand verschiedener Tafeln und vieler Formelbilder entwickelte Anschauung über die räumliche Anordnung der Atome im Benzolmolekül erklärt nach Ansicht des Verfassers alles, was durch die Kekulé'sche Formel, sowie durch die centrische Formel erklärt werden kann. „It is both joined together plus the hypothesis that there are two distinct sets of three hydrogen atoms", heifst es in der Abhandlung. Da ein näheres Eingehen auf die Sache ohne Modelle resp. bildliche Darstellungen nicht angängig ist, mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. *Th.*

W. Vaubel. Der Benzolkern. VIII. Ueber die Enantiomorphie der Benzolderivate[3]). — Le Bel[4]) und Lewkowitsch[5]) haben bei verschiedenen Benzolderivaten, bei denen das Auftreten enantiomorpher Formen vermuthet werden konnte, ein solches nicht nachweisen können. Nach der vom Verfasser angenommenen Benzolconfiguration würden schon bei Bisubstitutionsproducten der o- und m-Reihe enantiomorphe Formen zu erwarten sein, wenn

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] **34**, 920. — [2]) Chem. Soc. J. **71/72**, Nr. 417, S. 1013—1023. — [3]) J. pr. Chem. **55**, 221—224. — [4]) Bull. soc. chim. **38**, 98. — [5]) JB. f. 1888, S. 446.

die Kohlenstoffatome immer dieselbe Lagerung behielten. Dieses hält Verfasser jedoch für sehr unwahrscheinlich. Er kommt zu dem Schlufs, dafs nach der von ihm angegebenen Configuration Enantiomorphie leicht vermeidbar ist; sie ist möglich bei solchen Derivaten, bei welchen die Drehung der Benzolkohlenstoffatome um die äufsere Kante verhindert wird, was bei den von Le Bel und Lewkowitsch untersuchten Substanzen, o-Toluidin, β-m-Homosalicylsäure (CH_3, COOH, OH = 1-2-3) etc., nicht sehr wahrscheinlich ist. *Th.*

W. Vaubel. Der Benzolkern. IX.[1]). — Verfasser betrachtet unter Zugrundelegung der von ihm über die Configuration des Benzolkernes gemachten Annahme den durch Behandlung mit Kalihydrat erfolgenden Uebergang des Eugenols in Isoeugenol im Vergleich mit der Umwandlung des Anethols in p-Allylphenol unter derselben Bedingung. Während im letzteren Falle das Methyl der in p-Stellung befindlichen Methoxygruppe abgespalten wird, bleibt es bei der Umwandlung des Eugenols erhalten, „es tritt der schützende Einfluſs der in m-Stellung befindlichen Gruppe zu Tage“. Hinsichtlich der weiteren Ausführungen mufs wegen der Zeichnungen auf die Originalarbeit verwiesen werden. Was das vom Verfasser in Aussicht gestellte spätere Eingehen auf die von Widmann[2]) gemachten Beobachtungen der Umlagerung von Propyl in Isopropyl und umgekehrt betrifft, so mag darauf hingewiesen werden, dafs solche Umlagerungen gar nicht eintreten[3]). Weiter wendet sich Verfasser den von Zincke durch Chlorirung von Phenolen erhaltenen Körpern, speciell dem Diketochlorid, $C_6Cl_6O_2$, zu und legt der Erklärung der Sachlage die von ihm vertretene Ansicht über die Configuration des Benzols zu Grunde. *Th.*

E. C. Woodruff. Farbenreactionen der Salpeter- und Chlorsäure mit gewissen aromatischen Substanzen[4]). — Verfasser studirt das Verhalten dieser zwei Säuren gegen eine grofse Zahl aromatischer Körper und bemüht sich, Reactionen zu finden, die beide Säuren neben einander erkennen lassen. Es wurden Phenole, Amine, Amidophenole, Oxysäuren, Alizarin angewandt, mit Anilin- und Toluidinverbindungen die besten Resultate erhalten. Chlorate geben meistens dunklere Reactionen als die Nitrate, die daher leichter übersehen werden können. In Tabellen werden ca. 1000 Reactionen geschildert, daher mufs auf die Abhandlung verwiesen werden. *Bl.*

---

[1]) J. pr. Chem. **56**, 266—271. — [2]) Ber. **19**, 251. — [3]) Ber. **24**, 439. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 156—169.

S. W. Young und R. E. Swain. Volumetrische Bestimmung der Nitrogruppe in organischen Substanzen[1]). — Verfasser lösen Dinitrobenzol in Alkohol, versetzen im Kohlensäurestrom mit Ueberschufs von gestellter Zinnchlorürlösung, erwärmen zum Schlufs und oxydiren den Ueberschufs des Zinnchlorürs mit gestellter Jodlösung. (Aufser Dinitrobenzol kein Beispiel. D. Ref.) *Bl.*

Richard Meyer. Die neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie. [Fortsetzung.][2]) — Nach geraumer, durch äufsere Umstände herbeigeführter Unterbrechung ist nunmehr der dritte Theil des Werkes erschienen. Da in den letzt verflossenen Jahren eine Anzahl ausführlicher Lehr- und Handbücher der Theerfarbstoffe zur Ausgabe gelangt ist, so glaubte Verfasser darauf verzichten zu sollen, den Stoff ferner mit derselben Vollständigkeit zu behandeln, wie in den früheren Lieferungen. Er hat sich daher darauf beschränkt, die angeführten Verbindungen durch ihre hauptsächlichsten Eigenschaften zu charakterisiren und die Gewinnungsmethoden nur in den als Beispiele gewählten Fällen ausführlich mitzutheilen. Im Uebrigen hat er die Darstellung mehr im Gewande einer historischen Schilderung halten wollen. Abgehandelt werden die *Nitroso-* oder *Chinoximfarbstoffe*, die *Nitrofarbstoffe*, es folgen die *Azo-* und *Hydrazonfarbstoffe*, und den Schlufs bilden die *Di-* und *Triphenylmethanfarbstoffe*. Man wird dem Verfasser nur darin beistimmen können, wenn er der Ansicht Ausdruck giebt, dafs das Werk vermöge seiner Anordnung und der neu gewählten Art der Darstellung für die Geschichte der Theerfarbstoffe und ihrer wissenschaftlichen Erforschung nicht ohne Interesse sein wird. *Kp.*

Richard Meyer und R. Gnehm. Die neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie. [Schlufs.][3]) — Mit der vorliegenden Lieferung ist nunmehr ein Werk abgeschlossen, dessen Entstehung sich über einen Zeitraum von 30 Jahren erstreckt, und dessen Charakter und Plan, den gewaltigen Wandlungen dieser Zeit entsprechend, mannigfaltige Aenderungen erfahren mufsten. Ursprünglich unter dem Titel: „Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 812—814. — [2]) Handbuch der chemischen Technologie von Bolley-Birnbaum, fortgesetzt von Engler, 5. Bd., 6. Lieferung: Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe, S. 1179—1428. Braunschweig 1895, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. — [3]) Handbuch der chemischen Technologie von Bolley-Birnbaum, fortgesetzt von Engler, 5. Bd., 1. Gruppe, 7. Lieferung: Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe, S. 1429—1791. Braunschweig 1897, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn.

Thierfasern" als ein Lehrbuch des chemischen Theils der Textilindustrie gedacht, in welchem die Beschreibung der Farbstoffe gleichsam die Einleitung bilden sollte, hat sich das Werk schliefslich zu einem ausführlichen Lehrbuche der künstlichen Farbstoffe entwickelt, dessen Schwerpunkt und Eigenart, was die letzten Lieferungen anlangt, in der belebenden historischen Darstellung des Gegenstandes gesucht werden darf. Nach der Zeit seiner Herausgabe gliedert sich das ganze Werk, dem nunmehr der Titel: „Die Theerfarbstoffe" gegeben ist, in drei Theile: I. 1867 bis 1874, bearbeitet von P. Bolley und nach diesem von E. Kopp, II. 1880 bis 1883 und III. 1895 bis 1897, die neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie, bearbeitet von Richard Meyer in Gemeinschaft mit R. Gnehm. In der vorliegenden Lieferung werden die *Chinolin-* und *Acridinfarbstoffe*, die *Chinonimid-* und die *Thiazolfarbstoffe* geschildert, daran reihen sich die *Indigogruppe* und die *Anthracenfarbstoffe* nebst einem Anhange, in welchem *Naphtazarin*, *Galloflavin*, *Gallacetophenon* und ähnliche Körper besprochen werden. In einer Reihe von Nachträgen wird das Werk bis in die Gegenwart ergänzt, die Beschreibung der technischen Methoden durch eine Anzahl in den Text eingedruckter Zeichnungen erläutert und das Nachschlagen und Aufsuchen einer Verbindung durch ein ausführliches systematisches Inhaltsverzeichnifs und ein alphabetisches Sachregister erleichtert. Hervorzuheben sind noch die vier dem Werke beigefügten, lehrreichen Tafeln mit schematischen Darstellungen ganzer Fabrikationszweige, so der Fabrikation von Naphtolschwarz, Diaminschwarz, Cyanol und Indazin; einige kurze Erläuterungen am Schlusse des Buches vermitteln das Verständnifs der Tafeln, deren Vorlagen der Anilinfarbenfabrik von Leop. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. entstammen. Für die Geschichte, wie für die Forschung auf dem Gebiete der Theerfarbstoffe wird sich das Buch als ein sicherer Führer bewähren. *Kp.*

Kohlenwasserstoffe.

N. Zelinsky[1]) berichtete im Verfolg seiner Untersuchungen[2]) in der Hexamethylenreihe über die *Isomerisation des Hexamethylens*. Nachdem er schon früher (l. c.) darauf hingewiesen, dafs bei der Reduction des Jodids des Hexamethylenalkohols vermittelst Jod-

[1]) Ber. **30**, 387. — [2]) Ber. **28**, 1022.

wasserstoffsäure eine Verbindung erhalten wird, welche mit dem Kohlenwasserstoff, der aus dem gleichen Jodid bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure entsteht, nicht identisch ist, fand er, dafs der beim sechsstündigen Erhitzen des Jodids des Hexamethylenalkohols (30 g) mit dem acht- bis zehnfachen Volumen Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 auf 230° gewonnene Kohlenwasserstoff bei der Destillation über Natrium zwei Fractionen liefert, von denen die eine zwischen 70 und 82°, die andere zwischen 82 und 250° übergeht. Die letztere enthält als Hauptantheil den zwischen 205 und 210° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$. Aus der zwischen 70 und 82° siedenden Fraction wurde ein bei 71,5 bis 72,5° siedender gesättigter Kohlenwasserstoff, C_6H_{12}, abgeschieden, welcher um 8 bis 9° niedriger siedet als das Hexamethylen[1]), und ein bedeutend geringeres spec. Gew. $d_{4^0}^{21^0} = 0{,}7501$ besitzt, als jenes. Der Brechungsindex dieses Kohlenwasserstoffs, C_6H_{12}, wurde $n = 1.4105$ bei 18° gefunden, woraus sich die Molekularrefraction zu 27,76 berechnet. Brom wirkt nur äufserst langsam, concentrirte stickoxydfreie Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 dagegen leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur auf den Kohlenwasserstoff ein, und Verfasser neigt nach diesem Verhalten zu der Annahme, dafs der hier vorliegende gesättigte Kohlenwasserstoff *Methylpentamethylen* ist. Der aus dem β-Methylpentamethylenalkohol von Semmler[2]), beim achtstündigen Erhitzen desselben mit Jodwasserstoffsäure auf 290°, gewonnene Kohlenwasserstoff C_6H_{12} siedete zwischen 71,5 und 72,5°, sein spec. Gew. wurde zu $d_{4^0}^{18^0} = 0{,}7473$, sein Brechungsindex $n_D = 1{,}4104$ bei 18° und seine Molekularrefraction = 27,87 gefunden, und zeigt er hiernach fast völlige Uebereinstimmung im Siedepunkt, specifischem Gewicht und Lichtbrechungsvermögen mit dem aus Hexamethylenjodid gewonnenen Kohlenwasserstoff. Trotzdem bleibt aber die Frage noch offen, ob diese beiden Kohlenwasserstoffe wirklich Methylpentamethylen sind, und nicht vielmehr dem Tetramethylenring angehören, und somit Dimethyltetramethylen vorstellen. Schliefslich wies Verfasser noch darauf hin, dafs selbst Methylhexamethylen beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure einer Isomerisation unterliegt. — W. Markownikoff[3]) bemerkt hierzu, dafs Zelinsky's Untersuchungen in der Hexamethylenreihe in den Kreis seiner Untersuchungen über aus Naphta oder synthetisch dargestellte cyklische Kohlenwasserstoffe

[1]) Ann. Chem. **278**, 111; Ber. **28**, 1022. — [2]) Ber. **26**, 775. — [3]) Ber. **30**, 1211.

greifen. — Im Weiteren berichtete N. Zelinsky[1]) über die oben schon kurz erwähnte *Isomerisation von Methylhexamethylen*. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Methylhexamethylens diente ihm das β-Methylketohexamethylen, welches in folgender Weise aus Pulegon[2]) gewonnen wurde. Das noch heifse Gemisch von 50 g concentrirter Schwefelsäure und 10 g Wasser wurde auf einmal unter Schütteln zu 50 g Pulegon gegossen, welches sich sofort auflöst, nach dreiviertel, höchstens einer Minute das Reactionsproduct mit Wasser verdünnt, mit Wasserdampf destillirt, das mit den Wasserdämpfen übergehende Spaltungsproduct von der wässerigen Schicht getrennt, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und fractionirt. Das auf solche Weise gewonnene und nochmals durch das Oxim gereinigte β-Methylketohexamethylen siedete unter 743 mm Druck bei 168,5 bis 169°, besafs das spec. Gew. $d_{4^0}^{18^0} = 0{,}9911$ und erwies sich als völlig identisch mit dem von Wallach[3]) beschriebenen β-Methylketohexamethylen. Dasselbe wurde durch Natrium in wässerig alkoholischer Lösung in den zugehörigen Alkohol übergeführt, welcher eine wasserhelle, ziemlich dickflüssige, unter 750 mm Druck bei 173 bis 174° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. $d_{4^0}^{21^0} = 0{,}9137$ darstellt. Beim Erhitzen mit 5 Vol. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 wird er leicht in das unter 30 bis 33 mm Druck ohne Zersetzung bei 97 bis 99°, unter gewöhnlichem Druck bei 201 bis 202° unter geringer Zersetzung siedende Jodid umgewandelt. Das in analoger Weise gewonnene Bromid siedet unter 8 mm Druck bei 61,5 bis 62°. Bei der Reduction dieses Bromids des β-Methylhexamethylenalkohols mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und ebenso bei der Einwirkung von Bromaluminium auf das Jodid des β-Methylhexamethylenalkohols bei gewöhnlicher Temperatur wurde *Methylhexamethylen*, C_7H_{14}, vom Siedep. 101° (corr.) und dem spec. Gew. $d_{4^0}^{20} = 0{,}7694$ erhalten, dessen Brechungsindex $n_D = 1{,}4243$ bei 19° gefunden wurde. Beim Behandeln mit Brom lieferte das Methylhexamethylen ein in charakteristischen, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes, bei 280 bis 281° schmelzendes Pentabromtoluol und erwies sich als völlig identisch mit dem von Zelinsky und Generosow[4]) aus α-Methylpimelinsäure synthetisch gewonnenen Methylhexamethylen. Bei der Reduction aber des β-Methylhexamethylen-

[1]) Ber. **30**, 1532. — [2]) Vergl. Semmler, Ber. **25**, 3515. — [3]) Ann. Chem. 1896, S. 338. — [4]) Ber. **29**, 729.

alkohols oder dessen Jodids mit Jodwasserstoffsäure isomerisirt sich das Methylhexamethylen wahrscheinlich zu einem fünfgliedrigen Ring, d. h. zu *Dimethylpentamethylen*, indem das hierbei entstehende isomerisirte Methylhexamethylen, welches zwischen 93 und 96° siedet, das spec. Gew. $d_{4^0}^{19^0} = 0{,}7564$ und den Brechungsindex $n_D = 1{,}4176$ bei 17° besitzt, fast gleichen Siedepunkt, specifisches Gewicht und Brechungsindex mit dem von Zelinsky und Rudsky[1]) synthetisch dargestellten Dimethylpentamethylen zeigt, welches bei 94° (corr.) siedet, das spec. Gew. $d_{4^0}^{20^0} = 0{,}7543$ und den Brechungsindex $n_D = 1{,}4130$ bei 20° besitzt. Das isomerisirte Methylhexamethylen wird auch fast ebenso leicht wie das Dimethylpentamethylen von rauchender, stickoxydfreier Salpetersäure oxydirt, während das bei 101° siedende Methylhexamethylen sich in dieser Salpetersäure nur bei längerem Stehen löst. Dieses verschiedene Verhalten gegenüber der Einwirkung von rauchender, stickstofffreier Salpetersäure ist ein unterscheidendes Charakteristicum zwischen sechs- und fünfgliederigen Methylenringen, jedoch mufs hervorgehoben werden, dafs bei Einwirkung von absoluter Salpetersäure (durch Destillation im Vacuum von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 erhalten) dieser charakteristische Unterschied fortfällt, indem diese Säure fast ebenso rasch Hexamethylen- wie Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe oxydirt. Schliefslich wies Verfasser noch darauf hin, dafs auch 1-3-Dimethylhexamethylen beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 300° einer Isomerisation unterliegt, indem der hierbei entstehende Kohlenwasserstoff bei unveränderter cyklischer Natur ein geringeres specifisches Gewicht und einen niedrigeren Siedepunkt hat, als das 1-3-Dimethylhexamethylen. Alle bisher vom Verfasser beschriebenen synthetischen Polymethylen-Kohlenwasserstoffe besitzen aber eine relativ grofse Beständigkeit, indem die Reduction in keinem einzigen Falle bis zur Sprengung des Ringes bis zur offenen Kette geführt werden konnte. *Wt.*

W. Markownikoff[2]) berichtete über die *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf einige cyklische Verbindungen bei hoher Temperatur*. Er wies darauf hin, dafs *Pinen* beim Behandeln mit stark concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 260 bis 280° kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{20}$, und daneben als Spaltungsproduct Toluol liefert, dafs ferner *Camphercymol* bei der gleichen Behandlungsweise reichliche Mengen eines gasförmigen, mit rufsender Flamme

[1]) Ber. **29**, 403. — [2]) Ber. **30**, 1214.

brennenden Kohlenwasserstoffs (Propan?) und daneben hauptsächlich Toluol giebt, und dafs sich beim *Triphenylmethan* eine gleich tiefe Spaltung beobachten läfst, indem dasselbe beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure bei 280° nur Benzol, Toluol und deren Hydrogenisationsproducte liefert. *Campher* giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7 auf 200° ein Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Jodiden, unter welchen letzteren Methyljodid und Isopropyljodid unzweifelhaft nachgewiesen wurden. *Suberyljodid* wird beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 250° statt in Suberon (Heptamethylen) in Hexahydrotoluol übergeführt, und bei der Hydrogenisation des Toluols erhält man neben dem Normalproduct der Hydrogenisation, dem Methylhexamethylen, noch Dimethylpentamethylen und Methylpentamethylen. Ebenso erhält man beim zweistündigen Erhitzen von reinem Heptanaphtenchlorid mit starker Jodwasserstoffsäure auf 235 bis 245° neben Heptanaphten noch Dimethylpentamethylen. Beim Erhitzen mit 20 Vol. gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 260 bis 285° gaben alle drei *Xylole* als Spaltungsproduct Toluol in ziemlicher Menge. *Benzol* wurde nur in kleineren Mengen bei der Hydrogenisation von m- und p-Xylol beobachtet. In dem von aromatischen Kohlenwasserstoffen befreiten Theile der drei Reactionsproducte fand sich ein Gemenge von Methylcyklohexan und methylirten Pentamethylenen. Bei dem zehnstündigen Erhitzen von *m-Dimethylcyklohexanchlorid* mit 10 Vol. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 auf 250 bis 260° fanden sich neben dem m-Dimethylcyklohexan noch verschiedene Umwandlungsproducte bis zum Methylpentamethylen. *Pseudocumol* liefert bei der Hydrogenisation ein Product, welches neben dem Nononaphten 1-2-4 resp. 1-2-4-Trimethylcyklohexan noch Kohlenwasserstoffe enthält, welche von 80° an zu sieden beginnen. *Propylbenzol* wird bei der Hydrogenisation bei 270 bis 280° zum gröfsten Theil gespalten und nur zu geringem Theil in einen bei 140 bis 142° siedenden Kohlenwasserstoff, C_9H_{18}, verwandelt. Was die Pentamethylenderivate anbelangt, so verläuft die Reaction bei dem *β-Amidomethylpentamethylen* und dem entsprechenden Jodid bei einer 250° nicht übersteigenden Temperatur ohne Complication unter Bildung von Methylpentamethylen. Das tertiäre Amin $(CH_2–, CH_2–)C(–CH_3, –NH_2)$ erleidet aber unter denselben Bedingungen eine weit tiefere Umwandlung, indem es sogar in eine Verbindung mit offener Kette übergeht. Bei dem Dimethylpentamethylen deutet die Bildung niedriger siedender Producte wieder auf Spaltung und Isomerisation hin. Condensationsproducte ent-

stehen immer, wenn die Bedingungen der Reaction zur Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen günstig sind. Sie bestehen hauptsächlich aus zwei- und dreifach polymerisirten Naphtylenen, $C_n H_{2n-12}$. Nach den hier gemachten Beobachtungen erscheinen die Reactionen mit Jodwasserstoff denen mit Schwefelsäure und besonders denen mit Aluminiumchlorid analog, die bei aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet sind. Die Methylradicale werden theils abgespalten, theils umgestellt, theils aufgehäuft. Bei den gesättigten cyklischen Verbindungen sind aber noch einige ihnen eigenthümliche Bedingungen vorhanden, die in der Zusammensetzung ihrer Kerne liegen und bedeutend complicirteren Reactionen Platz geben können. So können sich z. B. Heptomethylenderivate in Methylhexamethylenderivate und diese letzteren in Pentamethylenverbindungen umwandeln. Aus den hier gemachten Beobachtungen sind noch zwei Schlufsfolgerungen anzuführen, nämlich: 1. die complicirten Seitenketten werden leichter als das Methyl abgespalten, und 2. die polymethylirten cyklischen Verbindungen werden desto leichter einer Abspaltung unterliegen, je mehr Methylgruppen sie enthalten. Bezüglich der Frage endlich, in welchem Momente der Hydrogenisation die Spaltungen und Isomerisationen auftreten, weist das Auftreten des Benzols bei der Reaction mit m-Xylol, sowie die Bildung des Toluols aus dem Cymol und den drei Xylolen und die Bildung der Methyl- und Isopropyljodide aus Campher bei 209° darauf hin, dafs eine Spaltung eintritt, bevor noch die Hydrogenisationsproducte gebildet sind. — Im Weiteren berichtete G. Markownikoff[1]) über *Methylcyklopentane verschiedenen Ursprunges und einige ihrer Derivate.* Er fand, dafs das von *ihm* und Konowaloff[2]), von einer reinen β-Methyladipinsäure ausgehend, dargestellte *Methylcyklopentan (Methylpentamethylen)* von Freer und Perkin jun.[3]) auch durch Reduction des Jodids β $C_5H_9J(CH_3)$ vom Siedep. 177 bis 179° und ebenso beim Erhitzen des Amido-β-methylpentamethylens mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 auf 250° erhalten wird. Das reine *Methylpentamethylen* siedet unter 742 mm Druck bei 71,5 bis 72°, hat das spec. Gew. $d\,\frac{0^\circ}{0^\circ} = 0{,}76829$, $d\,\frac{20^\circ}{0^\circ} = 0{,}7508$ und besitzt den Geruch von reinem Benzin; durch Beimischung hoch siedender Producte erhält es aber den Geruch des Petroleums. Es färbt sich mit Bromdämpfen; eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure wirkt schwer auf

[1]) Ber. **30**, 1222. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **28**, II, 125. — [3]) JB. f. 1888, S. 873 ff.

dasselbe ein. Durch rothe, rauchende Salpetersäure wird es hauptsächlich zu Essigsäure oxydirt. Bei der Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,075 auf das Methylpentamethylen bei 115 bis 120° entsteht vorzugsweise das tertiäre Nitroproduct und zweibasische, noch nicht näher untersuchte Säuren. Beim Behandeln des Methylpentamethylens mit Brom und Aluminiumbromid wird ein krystallinischer, unbeständiger, bei 120 bis 121° schmelzender Körper gewonnen, der wahrscheinlich mit der von Kijner aus Hexahydrobenzol erhaltenen, sowie auch mit der auf gleiche Weise aus Hexanaphten resp. Hexamethylen dargestellten Verbindung identisch ist. Im Weiteren wies er darauf hin, dafs aus dem Kohlenwasserstoff aus kaukasischer Naphta vom Siedep. 69 bis 71°, welcher ein Chlorid von der Formel $C_6H_{11}Cl$ liefert, eine tertiäre Nitroverbindung resp. ein Amin[1]) vom Siedep. 114° erhalten wird, aus welchen man einen krystallinischen, bei etwa 136° siedenden Alkohol und einen ungesättigten, bei 73 bis 74° siedenden Kohlenwasserstoff gewinnt. Beim Erhitzen des Amins mit starker Jodwasserstoffsäure entsteht neben viel Condensationsproducten ein bei 68 bis 73° siedender Kohlenwasserstoff vom spec. Gew. $d\,\frac{0°}{0°} = 0{,}7455$, $d\,\frac{20°}{0°} = 0{,}7268$, dessen Eigenschaften auf das Vorhandensein von Hexan in dem Reactionsproducte schliefsen lassen. Neben der tertiären Nitroverbindung entsteht aus dem Naphtakohlenwasserstoff mit dem Siedep. 69 bis 71° in geringerer Menge auch eine secundäre Nitroverbindung, deren Reduction ein bei 120 bis 122° siedendes *Amin* vom spec. Gew. $d\,\frac{0°}{0} = 0{,}8179$ und $d\,\frac{20°}{0°} = 0{,}8006$ ergab. Das salzsaure Salz dieses Amins ist eine vaselinartige Masse. Das *Platindoppelsalz*, $(C_6H_{11}NH_3Cl)_2PtCl_4$, bildet aus mikroskopischen, dunkelgelben Nädelchen bestehende, in Wasser ziemlich leicht lösliche Dendriten. Das *Golddoppelsalz*, $C_6H_{11}NH_3Cl.AuCl_3.H_2O$(?), krystallisirt in feinen, blafsgelben, glänzenden, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Blättchen. Dieses Amin und die aus demselben gewonnenen Verbindungen erwiesen sich als identisch mit den aus der von Aschan aus kaustischer Naphta dargestellten Säure $C_6H_{11}COOH$ erhaltenen Aminen und dessen entsprechenden Derivaten, und ist also hiernach die von Aschan aus kaukasischer Naphta gewonnene Säure $C_6H_{11}COOH$ als *Methylpentamethylencarbonsäure* anzusprechen. Schliefslich fand Verfasser die Ansicht, dafs Hexahydrobenzol nichts anderes als Methylpentamethylen ist, auch dadurch bestätigt, dafs sowohl beim längeren Erhitzen von

[1]) Siehe Markownikoff u. Konowaloff, Ber. **28**, 1234.

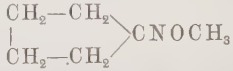
Amidohexamethylen (Amidonaphten, Amidocyklohexan) mit verdünnter Jodwasserstoffsäure auf 250°, als auch beim elfstündigen Erhitzen von Chlorhexamethylen (Chlorcyklohexan) mit 5 Vol. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 und etwas rothem Phosphor auf 250° Methylpentamethylen erhalten wird. Dagegen wurde weder beim Erhitzen von Amidohexanaphten mit rauchender Salzsäure im Ueberschufs auf 250°, noch bei dem 14stündigen Erhitzen von reinem Chlorcyklohexan in einer mit Kohlensäure gefüllten Röhre auf 250 bis 270° die Bildung von Methylpentamethylen beobachtet, woraus zu schliefsen ist, dafs eine hohe Temperatur allein, sowie auch mit Hülfe von Salzsäure keine isomerisirende Wirkung auf Hexamethylenverbindungen ausübt.

Wt.

N. Kijner[1]) hat seine Untersuchung[2]) über die *Constitution des Hexahydrobenzols* fortgesetzt. Das *Hexahydrobenzol* wurde ebenso wie früher (l. c.) durch 24stündiges Erhitzen von Benzol mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 im geschlossenen Rohre auf 280° dargestellt und durch rothe Salpetersäure bei 0° gereinigt. Es destillirt unter 752 mm Druck bei 72 bis 73°. Es löst sich, wie auch N. Zelinsky[3]) angiebt, vollständig in rauchender Salpetersäure auf und verläuft die Reaction, wenn man nicht abkühlt und umschüttelt, so stürmisch, dafs eine Explosion entstehen kann. Gegenüber dem Hexahydrobenzol zeichnet sich das bei 81 bis 82° siedende, synthethische Hexamethylen nach den Angaben von v. Baeyer[4]) und Zelinsky (l. c.) durch seine Resistenz gegen kalte Salpetersäure aus, während das synthetische Methylpentamethylen von W. Markownikoff[5]) sich dem Hexahydrobenzol ähnlich verhält und auch ein Bromderivat vom Schmelzp. 124 bis 125° liefert, wie Verfasser es schon (l. c.) bei dem Hexahydrobenzol beschrieben hat. Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Hexahydrobenzol wies Verfasser nun die Bildung von Ameisensäure, Essigsäure und Glutarsäure nach. Bei der Nitrirung von Hexahydrobenzol nach dem Verfahren von M. Konowaloff, durch 24stündiges Erwärmen von Hexahydrobenzol (2 ccm) mit Salpetersäure (2 ccm) vom spec. Gew. 1,075 bei 15° im geschlossenen Rohre auf 100°, wurde die Bildung eines secundären Nitroproductes nicht nachgewiesen. Es hatte sich hierbei nur ein tertiäres Nitroproduct von der Formel $C_6H_{11}NO_2$ gebildet, welches in Alkalien nicht löslich ist. Der

[1]) J. pr. Chem. [2] **56**, 364. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 375. — [3]) Dieser JB., S. 1723. — [4]) Ann. Chem. **278**, 88. — [5]) Dieser JB., S. 1728.

Siedepunkt dieses Nitroproductes fällt mit dem eines von Markownikoff und Konowaloff[1]) aus einem Naphtakohlenwasserstoff vom Siedep. 70° erhaltenen Nitroproductes zusammen, welchem dieselben die Constitution



zuerkennen. Bei der Nitrirung von synthetischem Methylpentamethylen bei 115 bis 120° erhielt Markownikoff (l. c.) ein tertiäres Nitroproduct und eine zweibasische Säure. Hiernach glaubt Verfasser mit genügender Sicherheit behaupten zu können, dafs Hexahydrobenzol und Methylpentamethylen identisch sind. Ferner glaubt Verfasser annehmen zu müssen, dafs bei der Hydrirung von Benzol sich nicht nur Methylpentamethylen, sondern gleichzeitig auch Hexamethylen bildet. *Wt.*

P. N. Raikow. Ueber die Condensation des Acetons durch Kochen mit überschüssigem Zinkchlorid[2]). — Verfasser berichtet, dafs reines Aceton sich bei längerem Kochen mit viel trockenem Zinkchlorid auf dem Sandbade am Rückflufskühler zunächst gelb und dann dunkelbraun färbt. Nach etwa 20stündigem Kochen scheidet sich ein gelbliches Oel ab, das nach mehrtägigem Kochen unter erneutem Zusatz von Zinkchlorid vollständig dickflüssig wird. Bei der fractionirten Destillation eines Oeles von mittlerer Consistenz wurden bei 161 bis 162° und bei 251 bis 252° zwei Fractionen erhalten, welche einen Procentgehalt von 87,5 C und 11,5 H bezw. 88 C und 12 H aufwiesen und demnach sauerstofffrei waren. Diese Analysenresultate stimmen besser mit den Zahlen für Terpene, $C_{10}H_{16}$, als mit denen für Mesitylen, C_9H_{12}, überein. Verfasser setzt die Untersuchung fort. *Kb.*

O. Wallach[3]) hat seine Untersuchungen[4]) über *Condensationsproducte cyklischer Ketone* fortgesetzt. Er wies darauf hin, dafs, wenn man in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas gesättigtes Pentanon in einem verschlossenen Gefäfs zwei bis drei Wochen sich selbst überläfst, das Reactionsproduct nach Verlauf dieser Zeit mit Wasser versetzt, die Salzsäure mit Soda neutralisirt und mit Wasserdämpfen überdestillirt, in das Destillat unverändertes Pentanon und *Bicyklo-Penten-Pentanon*, $C_{10}H_{14}O$, übergeht, während der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Rückstand bei der Extraction mit Aether eine Verbindung von der Formel $C_{15}H_{18}$ liefert, welche als *Tricyklo-Trimethylenbenzol* anzusprechen

[1]) Ber. **28**, 1236. — [2]) Ber. **30**, 905. — [3]) Daselbst, S. 1094. — [4]) JB. f. 1896, S. 1531.

ist. Dieses *Triscyklo-Trimethylenbenzol*, $C_{15}H_{18}$, siedet unter 13 mm Druck bei 180 bis 200° und bildet bei 96 bis 97° schmelzende, farblose, spröde Krystalle. Es ist durch Condensation von 3 Mol. Pentanon nach der Gleichung $3C_5H_8O = 3H_2O + C_{15}H_{18}$ entstanden und zwar derart, dafs ein Benzolkern gebildet ist, in welchem alle Wasserstoffatome des Benzols substituirt sind, indem immer je zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch drei Methylengruppen verbunden sind. Das Triscyklo-Trimethylenbenzol besteht demnach aus vier in einander hängenden Ringen, von denen der mittlere ein Sechsring, die drei anderen Fünfringe sind. *Wt.*

E. Knoevenagel. Untersuchungen in der hydroaromatischen Reihe [1]). — Auf den theoretischen Theil dieser ebenso interessanten wie ausführlichen Abhandlung kann hier nicht näher eingegangen, auch wegen der Einzelheiten des experimentellen Theiles mufs auf das Original verwiesen werden. Nach einer längeren Einleitung wird über folgende Arbeiten berichtet:

E. Knoevenagel und A. Schürenberg. Ueber die Constitution der Cyklohexenone aus 1,5-Diketonen [2]). — Die betreffenden Cyklohexenone verhalten sich nicht wie Alkohole, sondern wie Ketone, sie lassen sich mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid nicht verestern und durch Phenylisocyanat nicht in Phenylurethane überführen. Dagegen liefsen sich das *Oxim* und das *Phenylurethan* des *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexenons-5* leicht darstellen. Ersteres schmilzt bei 117 bis 118°, sein *Benzoylderivat* bei 155°, letzteres ist leicht zersetzlich und schmilzt bei etwa 60°. *Triphenylcarbinol* gab mit Phenylisocyanat ebenfalls kein Urethan, dagegen liefsen sich aus *Trimethylcarbinol* und aus *m-Methyldihydroresorcin* [3]) Urethane erhalten. Das *Phenylurethan des Trimethylcarbinols*, $C_{11}H_{15}O_2N$, schmilzt bei 136°, dasjenige des *m-Methyldihydroresorcins* bei 96 bis 97°. Letzteres wird durch Wasser in *Methyldihydroresorcin* und Carbanilid zersetzt. *Se.*

E. Knoevenagel und J. Tübben. Ueber die Hydrirungsstufen des Toluols [4]). — Aus dem früher als Cyklohexenol beschriebenen Alkohol [5]) wurde durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung und Reduction des hierbei wahrscheinlich gebildeten, aber nicht isolirten Jodhydrins mit Zinkstaub das *cis-Methyl-1-cyklohexanol-5 (Hexahydro-m-kresol)*, corr. Siedep. 174 bis 175° unter 760 mm Druck, erhalten. Von Derivaten des *Hexa-*

[1]) Ann. Chem. **297**, 113—203. — [2]) Daselbst, S. 138—149; vgl. daselbst **281**, 25; **288**, 321; **289**, 131. — [3]) Daselbst **289**, 141. — [4]) Daselbst **297**, 150—160. — [5]) Daselbst **289**, 141.

hydro-m-kresols wurden folgende dargestellt: Der *Acetylester* (Siedep. 193 bis 194° unter 754 mm Druck), das *Phenylurethan* (Schmelzp. 91°), das *Chlorid (Methyl-1-chlor-5-cyklohexan)*, Siedep. 56 bis 57° unter 10 mm Druck, das *Bromid (Methyl-1-brom-5-cyklohexan)*, Siedep. 70 bis 71° unter 10 mm Druck, und das *Jodid (Methyl-1-jod-5-cyklohexan)* [1]), Siedep. 82 bis 83° unter 10 mm Druck. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht aus dem cis-Methylcyklohexanol das *Methyl-1-cyklohexanon-5* [2]) (corr. Siedep. 169 bis 170° unter 760 mm Druck), durch Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid das *Methylcyklohexan (Tetrahydrotoluol)*, corr. Siedep. 105 bis 106° unter 760 mm Druck, welches mit dem früher irrthümlich als *Dihydrotoluol* [3]) bezeichneten, von Wallach als *Hydrotoluol* [4]) beschriebenen Körper identisch ist. Das *Dibromid des Methylcyklohexens* siedet unter 20 mm Druck bei 117 bis 118°. Endlich wurde aus dem Jodid des Cyklohexanols (siehe oben) durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig das *Methylcyklohexan (Hexahydrotoluol)* [5]), corr. Siedep. 103° unter 760 mm Druck, gewonnen. *Se.*

E. Knoevenagel und Mac Garvey. Ueber die Hydrirungsstufen des m-Xylols [6]). — Analog der vorhergehenden Arbeit wurden dargestellt: *cis-Dimethyl-1-3-cyklohexanol-5 (Hexahydro-1-3-5-xylenol)*, corr. Siedep. 187 bis 187,5° unter 760 mm Druck, dessen *Acetylester*, corr. Siedep. 201 bis 202° unter 760 mm Druck, *Phenylurethan* (Schmelzp. 110°), *Bromid*, Siedep. 67 bis 69° unter 6 mm Druck, bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung 185 bis 190°, und *Jodid*, Siedep. 92 bis 93° unter 10 mm Druck, ferner das *Dimethyl-1-3-cyklohexanon-5*, corr. Siedep. 181 bis 182° unter 760 mm Druck, dessen *Semicarbazon*, Schmelzp. 190 bis 191°, und *Oxim*, Schmelzp. 73°; das Δ_5-*Dimethyl-1-3-cyklohexen (Tetrahydro-m-xylol)*, corr. Siedep. 124 bis 125° unter 760 mm Druck, und dessen *Dibromid*, Siedep. 105 bis 107° unter 6 mm Druck, endlich das *Dimethyl-1-3-cyklohexan (Hexahydro-m-xylol)*, corr. Siedep. 120° unter 760 mm Druck. *Se.*

E. Knoevenagel und G. Wiedemann. Ueber symmetrisches Menthol [7]). — Ausgehend von dem früher als Tetrahydro-1, 3, 5-carvacrol [8]) beschriebenen Alkohol (in Wirklichkeit *Hexahydrocarvacrol*) wurden nach bekannten Verfahren dargestellt: *cis-*

[1]) Vgl. Ann. Chem. **289**, 337 (Wallach). — [2]) Vgl. Wallach, daselbst; Einhorn und Ehret, daselbst **295**, 175; Tiemann und Schmidt, Ber. **29**, 903; **30**, 23. — [3]) Ann. Chem. **289**, 153. — [4]) Daselbst, S. 434. — [5]) Ber. **29**, 731 (Methylhexamethylen). — [6]) Ann. Chem. **297**, 160—168. — [7]) Daselbst, S. 169—174. — [8]) Daselbst **289**, 146.

Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5 (cis-s-Menthol)[1], corr. Siedep. 226 bis 227° unter 760 mm Druck, dessen *Acetylderivat (s-Menthylacetat)*, Siedep. 235 bis 236° unter 752 mm Druck. *Phenylurethan*, Schmelzp. 88°. *Chlorid (s-Menthylchlorid)*, Siedep. 94 bis 96° unter 12 mm Druck. *Bromid (s-Menthylbromid)*, Siedep. 104 bis 106° unter 12 mm Druck, und *Jodid (s-Menthyljodid)*, Siedep. 133 bis 134° unter 12 mm Druck; ferner das *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-5 (s-Menthon)*, corr. Siedep. 122°, und dessen *Semicarbazon*; sowie das *Semicarbazon* des *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexenon-5 (s-Menthenon)*, Schmelzpunkt des Semicarbazons 166 bis 167°; das *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexen (m-Menthen)*, corr. Siedep. 169 bis 170° unter 746 mm Druck, und dessen *Dibromid (m-Menthendibromid)*, Siedep. 153 bis 155° unter 19 mm Druck; endlich das *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexan (m-Menthan)*, Siedep. 167 bis 168° unter 756 mm Druck. *Se.*

E. Knoevenagel und K. Wedemeyer. Berichtigung über Tetrahydrophenole und Dihydrobenzole[2]. — Das Ergebnifs dieser Arbeit, bei der gröfstentheils frühere Versuche wiederholt und früher beschriebene Verbindungen von neuem analysirt wurden, ist, dafs die früher als *Tetrahydrophenole* beschriebenen Körper[3] in Wirklichkeit als *Hexahydrophenole* und zwar als deren *Trans-Modificationen* aufzufassen sind. *Se.*

E. Knoevenagel und C. Fischer. Synthese und Constitution des Isophorons[4]. — Aus *Mesityloxyd* und *Acetessigester* wurde durch Reduction mit Natrium und Alkohol das *Trimethyl-1-3-3-cyklohexenon-5 (Isophoron)* gewonnen, welches mit dem von Fittig als *Phoron*[5], von Kerp als *Isophoron*[6] bezeichneten Körper identisch war. Aus dem Trimethylcyklohexenon wurden folgende neue Derivate dargestellt: durch Reduction mit Natrium und Alkohol das *trans-Dihydroisophorol (trans-Trimethyl-1-3-3-cyklohexanol)*, Schmelzp. 34.5°, sowie durch Behandlung des rohen Hexanols mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung und darauf folgende Reduction mit Zinkstaub das *cis-Dihydroisophorol*, corr. Siedep. 202 bis 204°. Beide Dihydroisophorole geben dasselbe Acetylderivat (Siedep. 209 bis 210°), ferner bei der Oxydation mit Chromsäuremischung dasselbe *Dihydroisophoron* (corr. Siedep. 188.5 bis 189.5° unter 760 mm Druck), bei der Behandlung mit Phosphor-

[1]) Dieses Menthol mit symmetrischer Stellung der Substituenten wird von Knoevenagel wegen seiner Beziehung zu Menthol und Carvomenthol als *s-Menthol* bezeichnet. — [2]) Ann. Chem. **297**, 175—185. — [3]) Daselbst **289**, 132—141. — [4]) Daselbst **297**, 185—203. — [5]) JB. f. 1859, S. 344, 346; f. 1866, S. 310. — [6]) JB. f. 1872, S. 784; Ann. Chem. **290**, 123 (Kerp).

säureanhydrid dasselbe *Trimethyl-1-3-3-cyklohexen* (corr. Siedep. 139 bis 141° unter 760 mm Druck), welches wahrscheinlich mit dem *i-Geraniolen*[1]) identisch ist. Endlich wurde noch das *cis-Dihydroisophorol* in sein *Jodid* (Siedep. 97 bis 98° unter 12 mm Druck) übergeführt und aus diesem durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig das *Trimethyl-1-3-3-cyklohexan* (corr. Siedep. 137 bis 138° unter 760 mm Druck) dargestellt. *Se.*

J. Meikle. Benzene, Toluene and other Products from Minerals Oils and Liquid Tars; Impts. in Obtaining[2]). Engl. Pat. Nr. 23649 vom 24. Oct. 1896. — Das Oel wird vermittelst eines Dampfinjectors in eine rothglühenden Koks oder ähnliches Material enthaltende Retorte gebracht und das resultirende Gasgemisch zur Verdichtung des Benzols und Toluols durch geeignete Condensatoren geleitet. *Th.*

G. Schultz. Benzol and similar Hydrocarbons, Improved Process for obtaining [Decomposition of Tar Oils by Heat.][3]). Engl. Pat. Nr. 26771 vom 25. Nov. 1896. — Die nach Abscheidung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem Steinkohlentheer verbleibenden öligen Rückstände werden in hoch erhitzte Retorten oder heifse Koksöfen, welche vortheilhaft mit einer Saugvorrichtung verschen sind, eingeführt. Die Dämpfe werden auf die gewöhnliche Weise condensirt und das Condensat auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe verarbeitet. *Th.*

A. Gawalowski. Unterscheidung des Steinkohlenbenzols vom Petroleumbenzin[4]). — Pikrinsäure löst sich nach Angaben des Verfassers in Benzol mit intensiv gelber Farbe, während sie in Petroleumbenzin sich nur gering löst und somit die Lösung nahezu farblos erscheint. Aus einer concentrirten Lösung von Pikrinsäure in Benzol kann sie durch das gleiche Volumen Petroleumbenzin krystallinisch ausgefällt werden. *Tr.*

S. Forell[5]) veröffentlichte die unten folgenden Tabellen über die *Destillationsproducte von technisch reinem Benzol und seinen Homologen, sowie von technischen, 90- und 50proc. Benzolen und einigen Mischungen von Benzol, Toluol und Xylol.* Die Destillationen wurden derart ausgeführt, dafs die ganze Quecksilbersäule von den Dämpfen umspült wurde. Jede Destillation wurde mit 100 ccm in derselben Zeit (16 bis 17 Minuten) und bei einem Barometerstande von 738 mm ausgeführt. Das ge-

[1]) Vgl. Tiemann und Semmler, Ber. **26**, 2727. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 905. — [3]) Daselbst, S. 905. — [4]) Pharm. Post **30**, 174. — [5]) Chemikerzeit. **21**, 393—394.

brauchte Benzol siedete unter 734 mm Druck bei 79°, unter 738 mm Druck bei 79,2° und unter 743 mm Druck bei 79,4°. Das Zeichen × in den folgenden Tabellen bedeutet die Temperatur, bei welcher sich der erste Tropfen am Ende des Kühlers zeigte. In der Tabelle I. finden sich die Destillationspunkte der angewendeten Producte; der Vorlauf besteht bekanntlich hauptsächlich aus Schwefelkohlenstoff. In den Tabellen II. und III. findet sich neben jeder Benzolsorte die Mischung, welche die Zusammensetzung des Benzols angiebt. Tabelle IV. endlich enthält die Destillationspunkte von verschiedenen Mischungen Benzol und Toluol.

Tabelle I.

Vorlauf Grad	Benzol	Toluol	Leicht-Xylol	Schwer-Xylol	p-Xylol	m-Xylol	o-Xylol
44 ×	78,6 ×	109,4 ×	136 ×	137,2 ×	138 ×	138,6 ×	142,5 ×
50 : 55	79 : 4	109,8 : 5	137 : 9	138 : 5	138,3 : 100	139 : 15	143 : 14
55 : 60	79,2 : 100	110,2 : 100	138 : 34	139 : 44	—	139,2 : 65	143,4 : 60
60 : 74	—	—	139 : 88	140 : 96	—	139,4 : 95	143,8 : 96
70 : 90	—	—	139,5 : 100	140,4 : 100	—	139,8 : 100	144 : 100
80 : 100	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle II.

Temperatur Grad	Benzol, 90 proc., aus Belgien	Mischung in Procenten: Vorlauf 1 Benzol 81 Toluol 15 Xylol 3	Benzol, 90 proc., aus England	Mischung in Procenten: Vorlauf 1 Benzol 78 Toluol 20 Xylol 1	Benzol, 90 proc., aus Schlesien	Mischung in Procenten: Vorlauf 0,25 Benzol 80 Toluol 17 Xylol 2,75
78	×	×	×	×	—	—
79	—	—	1	1	—	—
80	2	3	3	3	—	—
81	9	11	10	9	×	×
82	30	33	25	23	15	14
83	45	48	35	36	38	34
84	58	59	47	48	51	48
85	65	67	55	56	61	58
87	74	75	67	68	69	68
90	82	82	76	77	78	78
95	88	88	85	85	84	84

Temperatur Grad	Benzol, 90 proc., aus Belgien	Mischung in Procenten: Vorlauf 1 Benzol 81 Toluol 15 Xylol 3	Benzol, 90 proc., aus England	Mischung in Procenten: Vorlauf 1 Benzol 78 Toluol 20 Xylol 1	Benzol, 90 proc., aus Schlesien	Mischung in Procenten: Vorlauf 0,25 Benzol 80 Toluol 17 Xylol 2,75
100	92	91	89	89	89	89
105	94	93	92	92	92	91
110	96	95	96	96	94	94
113	—	—	—	100	—	—
114	—	—	100	—	—	—
115	—	—	—	—	96	96
119	100	—	—	—	100	—
120	—	100	—	—	—	100

Tabelle III.

Temperatur Grad	Benzol, 50 proc., aus Belgien	Mischung in Procenten: Benzol 40 Toluol 48 Xylol 11 Cumol 1	Benzol, 5 proc., aus England	Mischung in Procenten: Vorlauf 0,5 Benzol 46,5 Toluol 47 Xylol 6
86	—	—	×	×
88	—	—	3	2
89	×	×	5	4
90	2	2	12	11
92	13	11	23	23
94	23	23	32	33
96	32	32	42	43
98	43	41	48	49
100	49	48	54	55
102	54	53	58	60
104	59	57	63	64
106	64	61	67	68
108	67	66	72	72
110	71	70	76	76
115	81	80	88	88
120	89	89	94	94
125	93	93	98	98
127	—	—	100	100
130	96	96	—	—
135	100	100	—	—

Tabelle IV.

Temperatur Grad	Benzol 90 Toluol 10	Benzol 80 Toluol 20	Benzol 70 Toluol 30	Benzol 50 Toluol 50	Benzol 30 Toluol 70	Benzol 10 Toluol 90
79,2	×	—	—	—	—	—
80	3	×	—	—	—	—
81	31	3	—	—	—	—
82	60	10	×	—	—	—
83	72	34	3	—	—	—
84	80	49	11	—	—	—
85	84	58	28	—	—	—
86	87	65	40	×	—	—
87	89	70	50	3	—	—
88	91	—	59	6	—	—
90	93	79	66	24	—	—
92	—	—	72	38	×	—
94	—	85	—	49	4	—
96	97	—	80	56	16	—
98	—	—	83	63	28	—
100	100	91	86	68	41	—
102	—	—	88	74	50	×
105	—	94	91	81	63	17
106	—	—	—	83	68	27
107	—	—	—	—	73	37
108	—	100	95	89	78	48
109	—	—	100	93	85	62
110	—	—	—	100	100	110,1°: 100

Wt.

Max Haissig. Ueber Dichten von Benzol- und Toluolmischungen [1]). — Verfasser giebt eine zur Prüfung von Handelsbenzolen bestimmte Tabelle, welche die Dichten von Benzol- und Toluolmischungen in Intervallen von $2^1/_2$ Proc. bei 17,5° C. enthält. Die Differenzen der specifischen Gewichte betragen bei angegebenen Procentdifferenzen im Mittel 0,00034. *Th.*

H. Biltz [2]) hat seine Untersuchung [3]) über die bei der Einwirkung von Benzol auf Chloral entstehenden *phenylirten Aethan- und Aethylenderivate* fortgesetzt. Die Einwirkung von Benzol auf Chloral geschah in der Weise, dafs in ein auf etwa 60° erwärmtes Gemisch von Benzol (1000 g), Schwefelkohlenstoff (300 g) und Chloral (60 g) aus Aluminium bereitetes, reines, fein gepulvertes Aluminiumchlorid (60 g) in Portionen von 3 bis 5 g eingetragen

[1]) Chemikerzeit. **21**, 939. — [2]) Ann. Chem. **296**, 219. — [3]) Ber. **26**, 1952.

und nach Beendigung des Eintragens die Masse noch eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflufskühler gekocht wurde. Nach dem Abkühlen wurde die Masse mit dem gleichen Volum Wasser durchgeschüttelt, die von der wässerigen Schicht getrennte Benzollösung getrocknet und durch Abdestilliren bis auf 100 bis 130 ccm eingeengt. Beim Stehen schieden sich aus der Lösung Krystalle ab, welche aus dem von B. Anschütz[1]) beschriebenen *Tetraphenyläthan*, *Tetraphenyläthylen* und *Triphenylmethan* bestehen. Die von den Krystallen abfiltrirte Lösung ergab bei der fractionirten Destillation zwischen 200 und 340° im Wesentlichen bei 80° schmelzendes *Diphenyldichloräthylen* und zwischen 340 und 355° im Wesentlichen bei 136° schmelzenden *Triphenylvinylalkohol* neben geringen Mengen öliger Producte. Aus den um 400° siedenden Destillationsproducten wurde noch eine geringe Menge einer bei 232 bis 233° schmelzenden Verbindung gewonnen. Schliefslich fanden sich in den letzten Mutterlaugen noch neben viel *Diphenyldichloräthylen* wesentlich *Diphenylmethan*, *Triphenylmethan*, *Benzoësäure und Phenyldichloräthylen*. Das *Tetraphenyläthan*, $(C_6H_5)_2CH–CH(C_6H_5)_2$, krystallisirt aus Eisessig in langen, farblosen Nadeln, die sich im polarisirten Lichte als rhombisch erwiesen mit Axenaustritt auf einem Pinakoid. Es fand sich an den Krystallen eine Andeutung von prismatischer Spaltbarkeit. Beobachtete Formen sind: Prisma, Pinakoid und flaches Doma. Der Siedepunkt des Tetraphenyläthans liegt bei 379 bis 383° (corr.), der Schmelzpunkt wurde bei 207,5° (uncorr.) gefunden. Die krystallographische Untersuchung ergab, dafs das aus Chloral hier gewonnene Tetraphenyläthan mit dem von Anschütz (l. c.) bei verschiedenen Reactionen erhaltenen, symmetrischen Tetraphenyläthan identisch ist. Bei der Nitrirung von Tetraphenyläthan (10 g) mit rauchender Salpetersäure erhält man *Tetra-p-nitrotetraphenyläthan*, $(NO_2C_6H_4)_2CH–CH(C_6H_4NO_2)_2$, welches aus Anilin krystallisirt orangegefärbte, 4 Mol. Krystallanilin enthaltende rhomboëdrische Krystalle bildet. Aus concentrirter Lösung scheidet es sich beim schnellen Abkühlen in monoklinen, farblosen Nadeln aus, welche kein Krystallanilin enthalten. Läfst man diese anilinfreien Krystalle einige Tage mit der Mutterlauge in Berührung, so wandeln sie sich nach und nach vollständig in die rhomboëdrische Form der anilinhaltigen Verbindung um. Aus Nitrobenzol wird das Tetranitrotetraphenyläthan in säulenförmigen Krystallen von prismatischem Habitus mit theils vierseitigem,

[1]) Ann. Chem. **235**, 196; JB. f. 1886, S. 506 ff.

theils sechsseitigem Umrifs und einer schiefen Endfläche erhalten. Es schmilzt unter Zersetzung bei 300° (uncorr.) und ist aufserordentlich beständig. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser aus der Lösung unverändert wieder ausgefällt. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es das in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 184 bis 185° krystallisirende, von Staedel[1]) schon beschriebene *Dinitrobenzophenon*, welches bei der Reduction in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure in das schon von H. Wichelhaus[2]) beschriebene *Di-p-amidobenzophenon* vom Schmelzp. 237° übergeht. Dasselbe bildet nadelförmige, stark glänzende, sechsseitige Prismen mit lebhafter Doppelbrechung und Totalreflexion an den Seitenkanten. Das *Di-p-diamidobenzophenonsulfat*, $CO(C_6H_4NH_2)_2 . H_2SO_4$, krystallisirt in feinen Blättchen. Durch Zinn und Salzsäure wird das Tetranitrotetraphenyläthan zu *Tetraamidotetraphenyläthan*, $(NH_2C_6H_4)_2CH-CH(C_6H_4NH_2)_2$, reducirt, welches monokline, braune, bei 264° (uncorr.) schmelzende Prismen bildet. Das *Zinnchloriddoppelsalz*, $(C_6H_4NH_2 . HCl)_4 C_2H_2 . SnCl_4$, krystallisirt in schönen, glasglänzenden Nädelchen. Das *Tetraacetyltetraamidotetraphenyläthan*, $(CH_3CONHC_6H_4)_2CH-CH(C_6H_4NHCOCH_3)_2$, durch fünfstündiges Kochen von Tetraamidotetraphenyläthan mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gewonnen, bildet kleine, farblose, bei 336 bis 337° schmelzende, in Alkohol unlösliche Krystalle. Das Tetraamidotetraphenyläthan läfst sich leicht diazotiren und giebt mit Aminen und Phenolen substantive Azofarbstoffe. Sein Combinationsproduct mit β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure (Broenner) ist ein prächtiges Dunkelgoldgelb, die Combination mit β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure (Schaeffer) ein leuchtendes Kupferroth, die Combination mit β_1-Naphtol-β_2-β_3-disulfosäure (R-Säure) ein in Wasser leicht lösliches Carminroth. — Das neben dem Tetraphenyläthan sich findende *Tetraphenyläthylen*, $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$, krystallisirt aus Benzol in monoklinen, dünnen, tafelförmigen, stark lichtbrechenden, bei 221° (uncorr.) schmelzenden Krystallen mit Prisma, Pinakoid und oben einer domatischen Abstumpfung. Die beiden Enden sind häufig nicht gleich ausgebildet. Der Auslöschungswinkel ist gering; auf der Hauptquerfläche findet stumpfer Bisectrixaustritt statt. Beim Behandeln einer Lösung von Tetraphenyläthylen (1 g) in Tetrachlorkohlenstoff (15 g) mit Brom (3 bis 4 ccm) erhält man *Tetra-p-bromtetraphenyläthylen*, $(BrC_6H_4)_2C=C(C_6H_4Br)_2$, in flachen, in Benzol sehr leicht, in Tetrachlor-

[1]) Ber. **23**, 2578; JB. f. 1890, S. 832. — [2]) Ber. **19**, 110; JB. f. 1886, S. 891.

kohlenstoff leicht, in Eisessig schwer, in Alkohol nicht löslichen, bei 248 bis 249° (uncorr.) schmelzenden Nadeln mit einem schmalen Prisma und breitem Pinakoid von niedriger Doppelbrechung mit domatischen Endflächen. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert es das schon von C. Hoffmann[1]) und M. Schoepff[2]) beschriebene, in dünnen glänzenden Tafeln von sechsseitigem Umrifs mit gerader Auslöschung und niedriger Doppelbrechung krystallisirende, bei 173 bis 173,5° (uncorr.) schmelzende *Dibrombenzophenon*, dessen *Hydrazon* bei 134° schmilzt, während Schoepff (l. c.) für dasselbe den Schmelzp. 138° angiebt. Eine Reduction des Tetrabromtetraphenyläthylens gelang weder mit Alkohol und Natrium, noch durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Durch rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 wird das Tetraphenyläthylen zu *Tetranitrotetraphenyläthylen*, $(NO_2C_6H_4)_2C{-}C(C_6H_4NO_2)_2$, oxydirt, welches bei etwa 100° schmilzt und in Nitrobenzol und Benzol sehr leicht, in Eisessig und Alkohol weniger leicht, in Aether und Ligroin wenig löslich ist. Bei der Oxydation des Tetranitrotetraphenyläthylens in Eisessiglösung mit Chromsäure erhält man *Tetranitrotetraphenyläthylenoxyd* in wohlausgebildeten, *über* 260° schmelzenden Nädelchen und daneben in kleinen, bei etwa 180° schmelzenden Blättchen krystallisirendes *Tetranitrotetraphenyläthylendioxyd*. Das *Tetranitrotetraphenyläthylenoxyd (Tetranitro-α-benzpinakolin)*:

$$(NO_2C_6H_4)_2C{-}C(C_6H_4NO_2)_2$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

ist in siedendem Eisessig schwer, in kaltem Eisessig kaum löslich und fällt aus dieser Lösung in langen, säulenförmigen, oft sichelförmig gebogenen, farblosen oder schwach gelbstichigen, an einem Ende durch eine schiefliegende Fläche abgestutzten, triklinen, bei 294° (uncorr.) schmelzenden Krystallen aus. Das nach der Paalschen[3]) Vorschrift dargestellte, in dünnen, weifsen, bei 199° schmelzenden Nadeln krystallisirende α-Benzpinakolin liefert bei der Nitrirung nicht dieses Tetranitro-α-benzpinakolin, sondern unter Umlagerung in β-Benzpinakolin das *Tetranitro-β-benzpinakolin*:

$$(C_6H_4NO_2)_2C{-}C(C_6H_4NO_2)_2$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

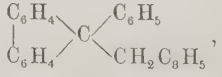
welches nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden konnte. Die Verbindung schmilzt bei 100 bis 150° und färbt sich in

[1]) Ann. Chem. **264**, 162; JB. f. 1891, S. 1225 f. — [2]) Ber. **24**, 3767; JB. f. 1891, S. 747 ff. — [3]) Ber. **17**, 912; JB. f. 1884, S. 1053.

alkoholischer Lösung beim Versetzen mit etwas alkoholischem Kali tief violett; der Farbton geht bald in violettroth über und wird schliefslich bräunlich. Das *Tetranitrotetraphenyläthylendioxyd*:

$$(NO_2C_6H_4)_2C{-}C(C_6H_4NO_2)_2,$$
$$\quad\quad\quad

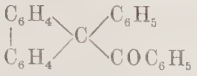
Durch Brom wird der Triphenylvinylalkohol in *Tribromphenyltribromäthan*, $(BrC_6H_4)_3C_2Br$, umgewandelt, welches in sehr kleinen, feinen, beiderseits spitz zulaufenden, bei 245° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Gegen Reductionsmittel ist der Triphenylvinylalkohol recht beständig. Durch Natrium und Alkohol wird er nur unvollkommen reducirt, während ein Theil in Diphenylmethan und Benzoësäure gespalten wird. Beim achtstündigen Erhitzen mit 50 proc. Jodwasserstoffsäure (7 ccm) und rothem Phosphor (0,3 g) wird er (0,5 g) in das *unsymmetrische Triphenyläthan*, $(C_6H_5)_2HC{-}CH_2{-}C_6H_5$, übergeführt, welches bei 53,5 bis 54,5° schmelzende, farblose, dünne, bisweilen radial gruppirte monokline Blättchen von lebhaften Polarisationsfarben bildet. Beim Nitriren giebt das Triphenyläthan einen Nitrokörper, welcher in Nitrobenzol, Eisessig und Anilin leicht, in Aether schwer löslich ist, aber nicht in Krystallen zu gewinnen war. Beim Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat verwandelt sich der Triphenylvinylalkohol in *Phenylbenzoinäthyläther*, $C_6H_5CO\,C[(C_6H_5)_2, O\,C_2H_5]$, welcher farblose, wohl ausgebildete, rhombische Krystalle mit zwei prismatischen Formen (Prisma, Doma), einem Pinakoid und der Pyramide bildet und durch Alkali in Benzoësäure und Benzhydroäthyläther, $(C_6H_5)_2C(-H, -O\,C_2H_5)$, vom Siedep. 286 bis 288° gespalten wird. — Ein Versuch, vom Triphenyläthylamin, $(C_6H_5)_3C{-}CH_2{-}NH_2$, durch Diazotiren zum Triphenyläthylalkohol und von diesem durch Reduction zu dem mit dem oben beschriebenen Triphenyläthan stellungsisomeren, benachbarten Triphenyläthan, $(C_6H_5)_3CCH_3$, zu gelangen, blieb erfolglos. — Die aus den höchst siedenden Antheilen des Reactionsproductes von Benzol auf Chloral gewonnene, bei 233° schmelzende, und in feinen, anscheinend rhombischen, seideglänzenden, langen Nädelchen krystallisirende Verbindung ist wahrscheinlich identisch mit dem von M. Hanriot und O. Saint Pierre[1]) erhaltenen Reactionsproducte eines Körpers, welcher von ihnen aus Triphenylmethankalium und Benzoylchlorid dargestellt wurde und die Zusammensetzung eines Benzylphenyldiphenylenmethans,



zu besitzen scheint. Bei der Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure liefert die Verbindung vom Schmelzp. 233° einen bei 167,5 bis 168,5° schmelzenden Körper, welcher farblose, monokline Krystalle von säulenförmigem Habitus darstellt und nach

[1]) Bull. soc. chim. [3] **1**, 774; JB. f. 1889, S. 745 f.

Obigem mit der von Hanriot und Saint Pierre aus Triphenylmethankalium und Benzoylchlorid dargestellten Verbindung



identisch wäre. — In den bei der Chloral-Benzolreaction entstehenden öligen Mutterlaugen endlich wurde noch das Vorhandensein von Benzoësäure, von Phenyldichloräthylen, $C_6H_5HC{-}CCl_2$, vom Siedep. 225°, ferner von Diphenylmethan vom Siedep. 261 bis 262° und dem Schmelzp. 27 bis 28°, von Diphenyldichloräthylen und endlich von Triphenylmethan vom Schmelzp. 93 bis 94° nachgewiesen. Die Hauptbestandtheile der Mutterlauge sind jedenfalls Diphenyldichloräthylen und Diphenylmethan; in etwas geringerer Menge findet sich Phenyldichloräthylen; noch geringer ist der Gehalt an Triphenylmethan, und von Benzoësäure ist nur eine sehr kleine Menge in der Mutterlauge enthalten. — Im Weiteren berichtete H. Biltz[1]) über die *Halogenaddition phenylirter und halogenisirter Aethylenderivate.* Im Hinblick darauf, dafs das oben beschriebene Tetraphenyläthylen kein Bromadditionsproduct liefert, stellte er, um festzustellen, ob die negative Natur der Phenylgruppe allein zur Erklärung für diese auffallende Indifferenz ausreicht, oder ob auch ihre Raumerfüllung dabei in Betracht kommt, eine Reihe von Versuchen mit nahestehenden Aethylenverbindungen an, welche weniger Phenylgruppen, dafür aber ein oder einige Chloratome an den Aethylenkohlenstoffatomen haben. Falls diese, oder einige von ihnen, dieselbe Unfähigkeit, Brom zu addiren, zeigten, war bewiesen, dafs auch beim Tetraphenyläthylen nur die Stellung der Substituenten in der Spannungsreihe zur Erklärung der beobachteten Thatsache ausreicht. Es zeigte sich aber, dafs alle untersuchten Verbindungen, Körper mit drei, zwei, einer und auch solche ohne eine Phenylgruppe, Halogen aufzunehmen vermögen, wenngleich auch bei den schon mit Halogen stark beladenen, wie dem Phenyltrichloräthylen, die Lösung der Doppelbindung unter Aufnahme zweier weiterer Halogenatome nur schwierig gelingt. Hiernach erscheint es aber als sicher, dafs neben den elektrischen Eigenschaften der Verbindungen auch deren Raumerfüllung für die Möglichkeit einer Anlagerung weiterer Atome von Einflufs ist. Er fand nämlich, dafs das Diphenyldichloräthylen beim Erwärmen mit Brom im Ueberschufs *Diphenyldichlordibromäthan*, $(C_6H_5)_2BrC{-}CBrCl_2$, liefert, welches aus Alkohol

[1]) Ann. Chem. **296**, 263.

in prächtigen, doppeltbrechenden, seideglänzenden, bei 120 bis 120,5° schmelzenden Blättchen krystallisirt und sich unzersetzt destilliren läfst. Dasselbe zeigt eine hübsche Farbenreaction. Stäubt man einige Blättchen davon auf eine Lösung von Kaliumdichromat in concentrirter Schwefelsäure, so färben sie sich schwach rosa; die Farbe geht bald in ein prächtiges Fuchsinroth über und theilt sich auch der Schwefelsäure mit. Beim Einleiten von trockenem Chlorgas in eine Chloroformlösung von Diphenyldichloräthylen verwandelt sich dasselbe in *Diphenyltetrachloräthan*, $(C_6H_5)_2ClC\text{-}CCl_3$, welches in theils nadelig prismatischen, theils nach einer Fläche (Pinakoid) tafelförmigen Krystallen erhalten wird. Die prismatischen Krystalle endigen oben mit zwei domatischen Flächen; das Krystallsystem ist asymmetrisch. Das Diphenyltetrachloräthan schmilzt bei 85° und spaltet beim Kochen mit alkoholischem Kali Chlor ab, wobei es wieder in das bei 79 bis 80° schmelzende Diphenyldichloräthylen übergeht. Ein Jodadditionsproduct konnte von dem Diphenyldichloräthylen nicht erhalten werden. Das für die folgenden Versuche als Ausgangsmaterial dienende *ω-Chlorstyrol*, $C_6H_5HC{=}CHCl$, wurde in der Weise gewonnen, dafs Chlor in eine Lösung von Zimmtsäure (100 g) in Schwefelkohlenstoff (450 g) bis zur Sättigung unter Wasserkühlung eingeleitet, und die sich dabei abscheidende Phenyldichlorpropionsäure unter Zusatz von Soda im Ueberschufs mit Wasserdampf destillirt wurde. Das dabei übergehende ω-Chlorstyrol siedete bei 199 bis 199,2°, unter 17½ mm Druck bei 89° und unter 44 mm Druck bei 113°. Es hat das spec. Gew. 1,1122 $\left(\frac{15}{4^0}\right)$. In Chloroformlösung wird es durch Behandeln mit Chlor unter Wasserkühlung in das *Phenyltrichloräthan*, $C_6H_5HClC{=}CHCl_2$, übergeführt, welches unter 21 mm Druck bei 137°, unter 19 mm Druck bei 134° und unter 770 mm Druck unter geringer Zersetzung bei 255,5° siedet und das spec. Gew. 1,3622 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ besitzt. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali (15 g Kali und 80 g Alkohol) bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur geht es (45 g) in das unter 15 mm Druck bei 103,5°, unter 32 mm Druck bei 123° und unter 774 mm Druck bei 225° siedende *Phenyldichloräthylen*, $C_6H_5HC{=}CCl_2$, über, welches das spec. Gew. 1,2651 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ besitzt. Beim Chloriren in Chloroformlösung verwandelt sich das Phenyldichloräthylen in das *Phenyltetrachloräthan*, $C_6H_5HClC\text{–}CCl_3$, welches ein farbloses, fast völlig geruchloses, unter 21 mm Druck bei 148°, unter 11 bis 12 mm Druck bei 138 bis 139° und unter 773 mm Druck ohne Zersetzung bei 267 bis 268° siedendes Oel vom spec. Gew. 1,453 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$

darstellt. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali (8 g Kali und 50 g Alkohol) wird das Phenyltetrachloräthan (30 g) in alkoholischer Lösung (20 g) in das unter 31 mm Druck bei 130°, unter 23 mm Druck bei 121°, unter 751 mm Druck ohne Zersetzung bei 235° siedende *Phenyltrichloräthylen*, $C_6H_5ClC{-}CCl_2$, umgewandelt, welches das spec. Gew. 1,376 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ besitzt. Dieses liefert bei der Chlorirung in Chloroformlösung *Phenylpentachloräthan*, $C_6H_5Cl_2C{-}CCl_3$, welches unter 34 mm Druck bei 178 bis 179° siedet, zu stark glänzenden, wasserklaren, bei 37 bis 38° schmelzenden, in Aether, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig sehr leicht löslichen, tafelförmigen, dem rhombischen Systeme angehörenden Krystallen erstarrt und bei der Nitrirung mit rauchender Salpetersäure in das entweder in farblosen, monoklinen Säulen oder in farblosen langen Nadeln krystallisirende, bei 114° schmelzende *Nitrophenylpentachloräthan*, $(NO_2)C_6H_4Cl_2C{=}CCl_3$, übergeht. Beim Behandeln in Chloroformlösung mit Brom addirt das ω-Chlorstyrol leicht zwei Atome Brom, wobei es sich in das *Phenyl-ω-chlor-αω-dibromäthan*, $C_6H_5HBrC{-}CHClBr$, umwandelt, das unter 26 mm Druck unter schwacher Zersetzung bei 165° siedet und zu farblosen, bei 32° schmelzenden, triklinen Nadeln erstarrt. Das Phenyldichloräthylen addirt langsamer als das ω-Chlorstyrol, zwei Atome Brom unter Bildung von *Phenyl-ω$_2$-dichlor-αω-dibromäthan*, $C_6H_5HBrC{-}CCl_2Br$, welches ein dickes, schwach gelblich gefärbtes, unter 24 mm Druck unter starker Zersetzung bei etwa 175° siedendes Oel von schwachem Geruch darstellt. Das Phenyltrichloräthylen addirt nur sehr schwer Brom. Man erhält dabei *Phenyl-αω$_2$-trichlor-αω-dibromäthan*, $C_6H_5ClBrC{-}CCl_2Br$, welches grofse, flache, rhombische, tafelförmige, bei 47 bis 48° schmelzende Krystalle bildet. Zum Vergleich mit den hier beschriebenen chlorhaltigen Phenyläthylenen wurde endlich auch das Anfangsglied dieser Reihe, das *Phenyläthylen (Styrol)*, $C_6H_5HC{-}CH_2$, dargestellt. Es wurde durch Sättigen von Zimmtsäure mit 60 proc. Bromwasserstoffsäure und Destillation der gebildeten, mit trockener Soda vermischten Phenyldibrompropionsäure mit Wasserdampf gewonnen. Es siedet unter 760 mm Druck bei 145,5 bis 146°, unter 17 mm Druck bei 43° und hat das spec. Gew. 0,9074 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$. Beim Behandeln in Chloroformlösung mit Chlor geht es in das *Phenyldichloräthan (Dichlorstyrol)*, $C_6H_5ClHC{-}CH_2Cl$, über, welches eine ziemlich leicht bewegliche, farblose, unter 15 mm Druck bei 114,5 bis 115,5°, unter 759 mm Druck fast ohne jede Zersetzung bei 233 bis 234° siedende Flüssigkeit vom

spec. Gew. 1,240 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ darstellt. Schliefslich weist Verfasser noch darauf hin, dafs bei den hier beschriebenen chlorirten Phenyläthanderivaten die von Brühl[1]) aufgestellte Gesetzmäfsigkeit Geltung hat, indem mit wachsender Zahl der Chloratome in der Molekel die Atomrefraction des Chlors steigt. Das Entgegengesetzte zeigt sich merkwürdiger Weise bei den Phenyläthylenderivaten, bei welchen die Chloratome an doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen stehen; bei ihnen nimmt der Werth der Atomrefraction vom Chlor mit steigendem Chlorgehalt ab. Endlich wurden noch aus den gefundenen Dichten der hier beschriebenen Körper nach der Traube'schen[2]) Methode die Covolumina berechnet und die von Traube[3]) gefundene Gesetzmäfsigkeit, dafs mit steigendem Chlorgehalte das Covolumen wächst, bestätigt gefunden. *Wt.*

M. Gomberg. Tetraphenylmethan[4]). — Die aliphatischen Azoverbindungen spalten sehr leicht ihren Stickstoff ab und die beiden Reste verbinden sich öfters zu einem neuen Molekül[5]). Verfasser fand, dafs das Triphenylmethanazobenzol, $(C_6H_5)_3 . C . N . N . C_6H_5$, sich ganz ähnlich verhält, da es bei 110 bis 120° seinen Stickstoff abgiebt und in Tetraphenylmethan übergeht. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der genannten Azoverbindungen diente *Triphenylmethanhydrazobenzol*, $(C_6H_5)_3 . C . NH . NH . C_6H_5$, das durch Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Triphenylbrommethan[6]) in ätherischer Lösung erhalten wurde, Schmelzp. 135°. Der Hydrazokörper giebt, in Aether gelöst, mit trockener Salzsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure die entsprechenden Salze. In Alkohol gelöst, verwandelt er sich zum gröfsten Theil in den Azokörper. Der Sauerstoff der Luft oxydirt denselben sehr rasch zu *Triphenylmethanazobenzol*, das aber besser auf folgende Weise dargestellt wird. Der zerriebene Hydrazokörper wird mit wenig Aether übergossen und mit Amylnitrit versetzt. Nach Zusatz von wenigen Tropfen Acetylchlorid beginnt die Reaction. Es geht die Hydrazoverbindung allmählich in Lösung und die Azoverbindung scheidet sich dann in Form eines gelben, krystallinischen Niederschlages ab. Die Verbindung wird aus Aether oder Alkohol umkrystallisirt, Schmelzp. 111°. Die Ausbeute an Azoverbindung ist befriedigend. *Tetraphenylmethan.* Die Abspaltung des Stickstoffs aus der Azoverbindung beginnt bei 110° und ist bei 120 bis 130° vollendet. Diese Zersetzung kann durch

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **7**, 176; JB. f. 1891, S. 333 f. — [2]) Ber. **28**, 2924. — [3]) JB. f. 1896, S. 63. — [4]) Ber. **30**, 2043. — [5]) Ann. Chem. **271**, 127; **290**, 30, 39. — [6]) Daselbst **227**, 110.

Zusatz von Kupferbronze oder Platinmohr beschleunigt werden. Die Ausbeute beträgt aus 8 g Azoverbindung nur 0,3 g Tetraphenylmethan. Es ist in Aether, Ligroin, Eisessig unlöslich, in heifsem Benzol löslich, Schmelzp. 267,5°. Wie das Phenylhydrazin wirken auch substituirte Hydrazine auf Triphenylbrommethan ein. *Kb.*

J. Rawitzer. Versuche zur Darstellung des *α-α-β-Triphenyläthans* [1]). — In der üblichen Weise wurden Chloräthylenchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid in Reaction gebracht. Bei der Rectification des Reactionsproductes wurde nur Bibenzyl erhalten. Bei dem zweiten Versuche wurden Bromdiphenyläthan, Benzol und Aluminiumchlorid in Reaction gebracht. Der Körper $C_6H_5CH_2.CHBr.C_6H_5$ wurde schon von Marquardt [2]) dargestellt. Man erhitzte 1 Mol. Bibenzyl auf 150° und fügte tropfenweise 1 Mol. Brom zu. Es entwickelt sich lebhaft Bromwasserstoff und die Masse wird fest. Aus derselben wurde nach dem Waschen mit Soda durch Krystallisiren aus Benzol das Diphenyldibromäthan isolirt, während in den benzolischen Mutterlaugen unverändertes Bibenzyl und Stilben enthalten war. Wirkte Brom bei 100° ein, so entstand ebenfalls ein festes Product, bei geringerer Temperatur dagegen ein flüssiger Körper, der mehr oder weniger feste Antheile enthält. Das flüssige Bromid spaltet bei der Destillation Bromwasserstoff ab, selbst im Vacuum. Das Destillat enthält Dibenzyl und der Rückstand Stilben neben p-Dibromobenzyl. Die Entstehung dieses Dibrombenzyls, das Marquardt nicht erhalten hat, stimmt mit der Regel überein, dafs in aromatischer Verbindung mit aliphatischen Seitenketten die Halogene bei niederer Temperatur in den Benzolkern eintreten. Ob in dem öligen Product Bromdiphenyläthan enthalten war, konnte nicht festgestellt werden, denn bei der Reaction des flüssigen Productes mit Benzol und Aluminiumchlorid wurde nur Dibenzyl erhalten. Bei dem dritten Versuche wirkte Natrium auf eine Mischung von Bromdiphenylmethan und Benzylchlorid ein. 42 g Diphenylbrommethan und 25 g Benzylchlorid in ätherischer Lösung wurden am Rückflufskühler mit 15 g Natrium zusammengebracht. Die Reaction trat erst ein, nachdem der Aether abdestillirt war, dann aber sehr heftig. Aus dem Reactionsproducte wurden isolirt: Diphenylmethan, Stilben, Tetraphenyläthylen, Tetraphenyläthan und ferner ein dickes, röthliches, fluorescirendes Oel, das nicht erstarrte, nicht aus Ligroin umkrystallisirt werden konnte und wahrschein-

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 477. — [2]) Ann. Chem. **151**, 363.

lich nicht identisch ist mit dem Triphenyläthan, das O. Saint-Pierre[1]) erhalten hat. *Kb.*

G. Lemoine[2]) untersuchte die umkehrbare *Umwandlung des Styrols in m-Styrol* unter dem Einfluſs der Wärme. Styrol wurde aus synthetisch dargestellter Zimmtsäure erhalten; es kann bei gewöhnlicher Temperatur sein gleiches Gewicht m-Styrol lösen, ohne fest zu werden; beide Verbindungen können durch Destillation im Vacuum bei Wasserbadtemperatur getrennt werden. Im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur wandelt das Styrol sich nur sehr langsam in m-Styrol um, in einem Jahre lieferten 18 g Styrol nur 0,1 g m-Styrol oder 0,5 Proc. Vergleichende Bestimmungen bei 97, 160, 240, 310 und 350° zeigten, daſs Styrol und m-Styrol beim Erhitzen nach gleichen Volumen auf dieselbe Temperatur dieselbe Umwandlungsgrenze besitzen; die Umwandlung, welche anfangs sehr schnell geht, wird allmählich langsamer, bei 97° ist sie vollständig. Die Resultate der Untersuchungen über die Schnelligkeit und die Umwandlungsgrenze sind tabellarisch zusammengestellt. Die Umwandlung strebt nach einer Grenze hin, die durch eine Dampfspannung des Styrols bestimmt ist; sie bietet ähnliche Erscheinungen dar wie die Umwandlung des Phosphors, des Cyanwasserstoffs und der Cyansäure. *Cr.*

R. Otto und Fr. Stoffel[3]) machten eine vorläufige Mittheilung über das *zweite Stilben*. Sie fanden, daſs das nach den Angaben von J. Wislicenus und F. Seeler[4]) bei der Darstellung des α-Stilbendibromids vom Schmelzp. 237° regelmäſsig in geringer Menge entstehende, bei 110 bis 111° schmelzende p-Stilbendibromid (Isostilbendibromid) (1 Mol.) beim Behandeln in mit etwas Benzol versetzter alkoholischer Lösung mit Thiophenolnatrium (2 Mol.) bei Wasserbadwärme und unter gewöhnlichem Druck neben Phenyldisulfid vom Schmelzp. 60° ein öliges Product liefert, welches sie als das lange vergeblich gesuchte, zweite, dem gewöhnlichen bei 124° schmelzenden Stilben stereoisomere *Stilben* unter allem Vorbehalte ansprechen zu dürfen glauben. Dieses zweite, ein Oel darstellende Stilben gab bei der Bromirung in ätherischer Lösung wesentlich bei 237° schmelzendes α-Stilbendibromid und schied unter der Einwirkung des Sonnenlichtes, wie auch in einer Kältemischung, Krystalle aus, welche bei ihrer Bromirung ebenfalls α-Stilbendibromid vom Schmelzp. 237° lieferten. Erwähnt sei noch, daſs das Isostilbendibromid durch Zink und Salzsäure in

[1]) Bull. soc. chim. [3] **5**, 292. — [2]) Compt. rend. **125**, 530—533. — [3]) Ber. **30**, 1799; siehe auch R. Otto, JB. f. 1896, S. 1066. — [4]) Ber. **28**, 2693.

alkoholischer Lösung sehr langsam, weit langsamer als das α-Stilbendibromid, auch zu gewöhnlichem Stilben reducirt wird, und dafs beide Stilbendibromide übereinstimmend mit der Ansicht von Wislicenus (l. c.) thatsächlich optisch inactiv sind. *Wt.*

Nitroderivate.

Nach Untersuchungen von R. J. Friswell[1]) beträgt das specifische Gewicht des festen *Nitrobenzols* bei 1,5° 1,3440 und das des flüssigen *Nitrobenzols* bei 3,8° 1,2220, bei 13° 1,2116 und bei 28° 1,1931, bezogen auf Wasser von 4°. Die Ausdehnung beim Schmelzen beträgt 0,099804 und die Zusammenziehung beim Festwerden 0,099837. Das flüssige Nitrobenzol wird bei 3,8° fest und steigt die Temperatur während des Festwerdens auf 5°. Der Siedepunkt des Nitrobenzols unter einem Druck von 760 mm liegt bei 209° (corr.). Der Nitrobenzoldampf ist stark gefärbt, seine Farbe erinnert an die von flüssigem Chlor, er giebt kein Bandspectrum. *Wt.*

W. Loeb[2]) veröffentlichte eine Notiz über die *Einwirkung von Natrium auf Nitrobenzol.* Es gelang ihm, die *Natriumverbindung des Nitrobenzols* in folgender Weise darzustellen: In einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben wurde fein vertheiltes metallisches Natrium (2 bis 3 Thle.) in siedendem Toluol (50 Thle.) zum Schmelzen gebracht und durch Schütteln des Kolbens im fein vertheilten Zustande gehalten. Durch den Rückflufskühler wurde dann eine kalte Lösung von Nitrobenzol (10 Thle.) in Toluol (20 Thle.) in kleinen Portionen zugegeben, wobei die Vorsicht beobachtet wurde, dafs während des Nitrobenzolzusatzes die Flamme unter dem Kolben jedesmal entfernt wurde. Nach vollendetem Zusatz wurde die Mischung noch einige Stunden gekocht und die ausgeschiedene, einen schwarzbraunen Körper darstellende Natriumverbindung des Nitrobenzols abgesaugt, mit Nitrobenzol und wasserfreiem Aether gewaschen und in einer völlig trockenen Flasche aufbewahrt. Durch die geringsten Spuren von Feuchtigkeit wird sie zersetzt, in Wasser geworfen reagirt sie unter Bildung von Natronlauge. Benzoylchlorid und ebenso Jodmethyl und Jodäthyl wirken in ätherischer Lösung auf den in Aether oder Toluol suspendirten Natriumkörper ein. Ob dem-

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 1010. — [2]) Ber. **30**, 1572.

selben die Formel $C_6H_5N(Na)ON(Na)C_6H_5$ zukommt, konnte noch nicht festgestellt werden. *Wt.*

Alfred Kirpal. Beitrag zur Reduction aromatischer Nitrokörper[1]). — Bei der Reduction von p-Nitrobenzaldehyd mit Zn-Staub und Wasser konnte A. Kirpal kein Hydroxylaminderivat im festen Zustande erhalten. Auch ein zu p-Nitrosobenzaldehyd oxydirbares Condensationsproduct, wie in der Metareihe eins von Bamberger u. Friedmann isolirt war[2]), war hier nicht aufzufinden. Es resultirte p-Azoxybenzaldehyd (hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 194°) aus Ligroin, dessen Molekulargewicht einfach gefunden wurde. Es liefert ein Phenylhydrazon vom Schmelzp. 250° (rothgelbe Nadeln) und geht, in Eisessig mit Bichromat und H_2SO_4 oxydirt, in Azoxybenzoësäure über (bei 240° sich zersetzender grauweifser Niederschlag). Dagegen läfst sich die Anwesenheit des erwarteten Hydroxylamins nachweisen, wenn man die Reductionslösung filtrirt und unter Durchblasen von Dampf mit 10 Proc. Eisenchlorid versetzt. Man erhält sofort rein den p-Nitrosobenzaldehyd vom Schmelzp. 138°, gemäfs der Beschreibung von Gattermann[3]), welcher diesen Körper durch Oxydation des Productes der Elektrolyse des p-Nitrobenzaldehyds darstellte. *Mg.*

Walther Löb. Elektrolytische Reductionen des Nitrobenzols[4]). — Es wurde Nitrobenzol in der vierfachen Menge Ameisensäure unter Zusatz weniger Cubikcentimeter concentrirter Schwefelsäure mit einer aufsen gekühlten Blei- oder Platinkathode und mit Diaphragma elektrolysirt. Die Platin- oder Kohlenanode stand in verdünnter Schwefelsäure. Während der Reduction tritt keine Gasentwickelung, erst am Ende derselben regelmäfsiges Entweichen von Wasserstoff auf. Als Hauptumwandlungsproduct entstehen ameisensaures Benzidin, daneben etwas Azobenzol und wenig einer violettblauen, nicht weiter untersuchten Base. Eine Tabelle weist sechs, bezüglich Schwefelsäuremengen, Stromspannung und Intensität, Temperatur und Dauer variirter Versuche auf. Die vom Verfasser erhoffte Reaction $C_6H_5NO_2 + 2H_2 + HCOOH = C_6H_5NHCOOH + 2H_2O = C_6H_4(NH_2)(COOH) + 2H_2O$ hatte nicht stattgefunden. Bei Ersatz der Ameisensäure in obigen Versuchen durch Essigsäure oder Essig- und Oxalsäure wurden durch eine ähnliche Versuchsreihe essigsaures, bezw. oxalsaures Benzidin neben der erwähnten violetten Base, Azobenzol und Spuren von p-Amidophenol erhalten. Ausbeute an Benzidin (diese Base als

---

[1]) Ber. **30**, 1597—1600. — [2]) Ber. **28**, 251. — [3]) JB. f. 1896, S. 115, 116. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **3**, 471—474.

Hauptproduct bei den Versuchen mit Essigsäure) 70 bis 80 Proc. der Theorie, 70 Proc. bei Anwendung von Ameisensäure. Schliefslich ergaben 10 g Nitrobenzol in 30 ccm wässerigem Ammoniak unter Zufügung von 70 ccm Alkohol gelöst (mit Zusatz von 5 g Salmiak) bei bestimmter Spannung, Stromdichte und Intensität in 24 Stunden 2 g Hydrazobenzol und 5,5 g Azobenzol. *Sch.*

Das der Clayton Aniline Company[1]), Limited, in Clayton bei Manchester, England patentirte *Verfahren zur Trennung der im Handels-Nitrotoluol vorhandenen Verbindungen* beruht auf der Beobachtung, dafs das *p-Nitrotoluol* durch die Sulfide und Hydrosulfide der Alkalien und alkalischen Erden kräftiger reducirt wird, wie das *o-Nitrotoluol*. Das Handels-Nitrotoluol wird demnach mit einer gröfseren Menge dieser in den Leblanc-Sodarückständen sich findenden Sulfide, als zur alleinigen Reduction des vorhandenen p-Nitrotoluols erforderlich ist, in einem mit Rührwerk versehenen Kessel erhitzt, und so ein an p-Toluidin reiches Toluidin und ein an o-Nitrotoluol reiches Toluol erhalten, welche mit Wasserdampf abdestillirt und durch Säure getrennt werden. *Wt.*

A. F. Hollemann und J. Boeseken[2]) stellten *o-o-Dinitrotoluol* in folgender Weise dar: Symmetrisches Trinitrotoluol (50 g) wurde mit 95proc. Alkohol (100 ccm) angerieben und unter Abkühlen mit durch Sättigen von 20proc. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff dargestelltem Ammoniumsulfhydrat (60 bis 70 ccm) versetzt. Nach beendeter Reduction wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der rothbraune Rückstand verschiedene Male mit siedender Salzsäure vom spec. Gew. 1,055 extrahirt und aus der sauren Lösung das gebildete symmetrische *Dinitrotoluidin* ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) mit Ammoniak ausgeschieden. Dasselbe krystallisirt in gelbrothen, bei 171° schmelzenden Nadeln. Aus den Mutterlaugen erhält man in sehr geringer Menge das bis jetzt noch nicht bekannte *Dinitrotoluidin* ($CH_3 : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) vom Schmelzp. 155°, welches im Uebrigen dem symmetrischen Dinitrotoluidin sehr ähnlich, nur von gelberer Farbe ist. Zur Eliminirung der Amidogruppe aus dem symmetrischen Dinitrotoluidin wird dasselbe (1 g) in concentrirter Schwefelsäure gelöst, unter Abkühlen mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, die auf ungefähr 0° abgekühlte Lösung mit der berechneten Menge einer concentrirten Natriumnitritlösung versetzt,

---

[1]) Patentbl. 18, 479; Pat. Nr. 92991 v. 7. Febr. 1896; Monit. scientif. [4] 11, Patente, 6; Franz. Pat. Nr. 255957. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 425—428.

diese Flüssigkeit so rasch als möglich in siedenden 96proc. Alkohol (ungefähr 25 ccm) eingetragen und nach beendetem Aufbrausen in Wasser gegossen. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt nach einiger Zeit das benachbarte *Dinitrotoluol* in sehr schönen, bei 66° schmelzenden Krystallen aus. Aus dem Dinitrotoluidin vom Schmelzp. 155° erhält man auf diese Weise das gewöhnliche Dinitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) in schönen, langen, bei 69° schmelzenden Nadeln. Die Einführung von Halogen in die Methylgruppe der beiden Dinitrotoluole, sowie auch des symmetrischen Trinitrotoluols gelang nicht. *Wt.*

Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse. Darstellung von künstlichem Moschus[1]). — Halogendinitrobutylxylole, welche einen starken Moschusgeruch haben und in Alkohol, Aether etc. löslich, in Wasser aber unlöslich sind, werden nach folgenden Methoden dargestellt: 1. Brombutylxylol wird erhalten, wenn man auf Butylxylol Brom und wenig Jod in der Kälte einwirken läfst. Das feste Product wird nach der Reinigung mit höchst concentrirter Salpetersäure oder mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure behandelt. Nach dem Stehenlassen wird die Mischung in Wasser gegossen und das abgeschiedene *Bromdinitrobutylxylol* aus Alkohol umkrystallisirt. 2. Dinitrobutylxylidin wird durch Reduction von Trinitrobutylxylol mittelst Schwefelammonium erhalten. Das gereinigte Product wird durch Diazotiren und Behandeln mit Halogenwasserstoffsäuren, mit oder ohne Zusatz des entsprechenden Cuprosalzes, in ein *Halogendinitrobutylxylol* verwandelt. *Hr.*

Dieselben. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Moschus[2]). D. R.-P. Nr. 90291. — Die bisher dargestellten Moschuskörper enthalten sämmtlich drei in Metastellung zu einander befindliche Nitrogruppen oder zwei Nitrogruppen und eine Cyangruppe. Es hat sich gezeigt, dafs, wenn im Trinitrobutylxylol eine Nitrogruppe durch Halogen ersetzt wird, Körper entstehen, die gleichfalls starken Moschusgeruch besitzen. Zur Darstellung dieser Körper kann man vom halogenisirten Kohlenwasserstoff ausgehen und diesen nitriren, oder man ersetzt im Dinitrobutylxylidin die Amidogruppe in bekannter Weise durch ein Halogen. Das Bromdinitrobutylxylol schmilzt bei 73°, das entsprechende Jodderivat bei 105°, das Chlorderivat bei 82°. *Hr.*

Verfahren zur Fabrikation von künstlichem Moschus und

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 15762 vom 21. August 1895; Chemikerzeit. **21**, 43. — [2]) Patentbl. **18**, Nr. 4, S. 40 (Ausz.).

von nitrirten Kohlenwasserstoffen der Gruppe $C_{11}H_{16}$. Franz. Pat. Nr. 195360[1]). — Darstellung von Nitrosubstitutionsproducten der Aldehyde des Butyltoluols und des Butylxylols, des Butyl-m-cresyläthers und anderer Kohlenwasserstoffe und Phenoläther. Die Nitrirung findet in der Kälte mit Salpetersäure von 99 bis 100 Proc. Gehalt an Monohydrat statt. Beispiel: Der bei 60° schmelzende, bei 265° siedende Dimethylbutylbenzaldehyd wird in der Kälte in das Zehnfache seines Gewichtes Salpetersäure eingetragen und etliche Stunden damit in Berührung gelassen. — Franz. Pat. Nr. 195960[2]). *Butylhydrinden* entsteht bei Reaction einer Mischung von 10 Thln. Hydrinden, 7 Thln. Aluminiumchlorid und 10 Thln. Butylchlorid. Nach dem Aufhören der Salzsäureentwickelung wird Wasser hinzugesetzt und im Dampfstrom destillirt. Das Butylhydrinden siedet bei 237 bis 240°. Das *Dinitrosubstitutionsproduct* des *Butylhydrindens* wird dargestellt, indem man 10 Thle. des Kohlenwasserstoffs in eine Mischung von 40 Thln. Salpetersäure von 87 Proc. Gehalt an Monohydrat und 80 Thln. rauchender Schwefelsäure von 15 Proc. Gehalt an Trioxyd einträgt. Schmelzp. 121°. Das *Trinitroderivat* erhält man durch Digestion bei 50 bis 60° einer Mischung von 10 Thln. Kohlenwasserstoff mit 10 Thln. Salpetersäure und 40 Thln. Schwefelsäure von 60 Proc. Gehalt an Trioxyd, oder besser 80 Thln. Schwefelsäure von 30 bis 40 Proc. Gehalt an Trioxyd. Nach einigen Stunden wird in Wasser gegossen. Nadeln vom Schmelzp. 139 bis 140°. *Hr.*

Darstellung von Nitroderivaten von Kohlenwasserstoffen aus Halogenderivaten. Zusatz zum Patent vom 14. Januar 1895[2]). — *Bromdinitrobutylxylol.* 1 kg Brom wird allmählich in 1 kg Butylxylol eingetragen, welches etwas Jod enthält. Das entstehende Brombutylxylol schmilzt bei 45°. Durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäuremischung oder mit rauchender Salpetersäure von 98 bis 100 Proc. wird das Bromderivat in das stark riechende Bromdinitrobutylxylol übergeführt. Nadeln vom Schmelzp. 73°. — 1 kg Trinitrobutylxylol wird durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium in das bei 170° schmelzende Dinitrobutylxylidin übergeführt und das letztere durch Diazotirung und Ersatz der Amidogruppe durch Brom in das Bromdinitrobutylxylol verwandelt. *Hr.*

Albert Baur-Thurgau. Ueber Derivate des Butyltoluols[3]). — Um das symmetrische Nitrobutyltoluol ($CH_3 : NO_2 : C_4H_9 = 1 : 3 : 5$)

[1]) Monit. scientif. [4] **11**, Patente, 85. — [2]) Daselbst, S. 86. — [3]) Ber. **30**, 303—305.

darzustellen, wurde 5-Butylorthoacettoluid (Schmelzp. 164°) nitrirt und die Amidogruppe eliminirt. Die Acetylbase wurde in essigsaurer Lösung mit 100 proc. Salpetersäure versetzt und sofort in Wasser gegossen. Es hatte sich ein *Mononitroproduct* vom Schmelzp. 147° und ein *Dinitroproduct* vom Schmelzp. 199° gebildet, welche durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden konnten. Durch Verseifung der erhaltenen acetylirten Nitroproducte mit Schwefelsäure entstehen die aus Alkohol in braunrothen Tafeln vom Schmelzp. 81° krystallisirende *Mononitrobase*, $C_6H_2.CH_3.NH_2.C_4H_9.NO_2$, und die bei 131° schmelzende *Dinitrobase*. Die Mononitrobase giebt bei der Reduction eine feste, weifse Diamidobase, welche, mit Phenanthrenchinon in Alkohol erhitzt, ein *Phenanthrazinderivat* in gelben Krystallen vom Schmelzp. 153° liefert. Hierdurch ist die benachbarte Stellung der Amidogruppen in der Diamidobase bewiesen und die Mononitrobase besitzt also die Constitution $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{3}{N}O_2.\overset{5}{C}_4H_9$. Wird die Nitrobase diazotirt und die Diazolösung mit Alkohol gekocht, so entsteht das *symmetrische Nitrobutyltoluol*, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}O_2.\overset{5}{C}_4H_9$, ein in der Kälte erstarrendes, aromatisch riechendes Oel, welches unter 15 mm Druck bei 120° siedet. Der Schmelzpunkt liegt bei 32°. Es liefert bei energischer Nitrirung keine nach Moschus riechende Substanz, sondern ein Gemisch verschiedener Nitrocarbonsäuren. — Versucht man die Mononitrobase in der Weise zu entamidiren, dafs man dieselbe in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und Schwefelsäure oder durch Einleiten von salpetriger Säure diazotirt und aufkocht, so entstehen nur geringe Mengen von symmetrischem Nitrobutyltoluol. Das aus der aufgekochten Diazolösung ausgeschiedene Oel wird mit Wasserdampf destillirt, wobei ein Gemisch von Mono- und Dinitrotoluol zu gleichen Theilen etwa übergeht. Es bleibt ein *Trinitrobutyltoluidin* zurück, das bei 168° schmilzt, nicht diazotirbar ist und mit Alkalien rothgelbe Salze liefert. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Kali und Bromäthyl entsteht ein *Monäthylderivat* vom Schmelzp. 113° und bei energischem Nitriren ein in schwach gelben Nadeln krystallisirendes, explosives *Product* von der Zusammensetzung $C_6(NO_2)_3NHNO$, vom Schmelzp. 224°, stark sauren Charakters, dessen intensiv gelbe Alkalisalze in kaltem Wasser schwer löslich sind. *Hr.*

M. Bialobrzeski[1]) berichtete über das *tertiäre p-Butyltoluol*

[1]) Ber. **30**, 1773.

und seine Nitroproducte. Während Baur[1]) nachgewiesen, dafs aus Isobutylchlorid oder tertiärem Butylchlorid und Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid m-Butyltoluol gebildet wird, fand er, dafs bei der Einwirkung von Toluol auf tertiäres Butylchlorid oder Isobutylchlorid in Gegenwart von Eisenchlorid an Stelle des Aluminiumchlorids nicht ebenfalls m-Butyltoluol, sondern *p-Butyltoluol* gebildet wird, welches eine farblose, unter 758 mm Druck bei 189 bis 190° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8784 bei 0° und 0,8611 bei 23° darstellt. Dieses p-Butyltoluol liefert beim Nitriren mit einem Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure in der Kälte und in der Wärme nur ein bei 94 bis 95° schmelzendes *Dinitroproduct* und bei der Oxydation mit Chromsäure p-Butylbenzoësäure vom Schmelzp. 164°. Dieselbe erwies sich als identisch mit der von W. Kelbe und G. Pfeiffer[2]) aus Toluol und Isobutylbromid erhaltenen Säure, und ist dieselbe also nicht die Iso-, sondern die tertiäre p-Butylbenzoësäure, $C_6H_4C(CH_3)_3COOH$. *Wt.*

W. H. Krug u. J. E. Blomén. The commercial preparation of Nitronaphtalenes[3]). — Die Nitronaphtaline haben in letzter Zeit vor allen Dingen für die Sprengstoffabrikation eine erhebliche Bedeutung erlangt. Ohne die explosiven Eigenschaften von Nitroglycerinpräparaten herabzudrücken, sollen sie das Arbeiten damit sicherer machen. Der Eigenschaft des Nitronaphtalins, den Gefrierpunkt des Dynamits herabzudrücken, hat man mit Unrecht eine erhebliche Gefahrverminderung zugeschrieben, denn es wird dem Bergmann gerade dadurch unmöglich, zu entscheiden, ob das nöthige „Tauen“ des Dynamits zu geschehen hat oder nicht. Ein Zusatz von Nitronaphtalin vergröfsert auch die Löslichkeit der Nitrocellulose in Nitroglycerin. Um zu bestimmen, unter welchen Umständen brauchbare Nitronaphtaline erhalten werden, wurden systematische Versuche unternommen. Unter Verwendung von Salpetersäure von 36° Bé. wurden Naphtalin- und α-Naphtalinsulfosäure nitrirt. Die Ausbeute war am höchsten beim reinen Naphtalin, während die Sulfirungen wohl höher nitrirte Naphtaline, aber mit viel schlechterer Ausbeute gaben. Weitere Versuche wurden mit Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure gemacht und es zeigte sich, dafs die beste Concentration zur Darstellung niedrig nitrirten Naphtalins ein Säureverhältnifs

---

[1]) Ber. **24**, 2832; **27**, 1606; siehe auch JB. f. 1891, S. 819 ff. — [2]) Ber. **19**, 1726; JB. f. 1886, S. 1495 f. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **18**, 532—538.

von 4 Salpetersäure zu 1 Schwefelsäure ist. Für höhere Nitrirungen erscheint das Verhältnifs 3 : 2 am besten. Ein gröfserer Ueberschufs an Schwefelsäure bewirkt die Entstehung von theerigen Endproducten. *Mr.*

Badische Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffs aus α_1-α_3-Dinitronaphtalin [1]). D. R.-P. Nr. 92538. — Wenn man in dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 88236 [2]) das α_1-α_4-Dinitronaphtalin durch das α_1-α_3-Dinitronaphtalin ersetzt, so erhält man *braune Wollfarbstoffe.* *Sd.*

Dieselbe. Verfahren zur Darstellung eines violettschwarzen bis schwarzen Farbstoffs aus einem Gemisch von α_1-α_4- und α_1-α_3-Dinitronaphtalin [3]). D. R.-P. Nr. 92472. — Unterwirft man ein Gemisch von α_1-α_4- und α_1-α_3-Dinitronaphtalin (rohes Dinitronaphtalin) dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 88236 [4]), so erhält man *violettschwarze* bis *schwarze Farbstoffe.* *Sd.*

Dieselbe. Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten Farbstoffs aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin [5]). D. R.-P. Nr. 92471. — Der in dem D. R.-P. Nr. 88236 beschriebene Farbstoff [6]) kann mit demselben Erfolge erhalten werden, wenn man an Stelle des Traubenzuckers als Reductionsmittel Schwefelnatrium, Milchsäure, Zinnoxydulnatron oder Zinkstaub verwendet. *Sd.*

Halogenderivate.

Rud. Wegscheider [7]) veröffentlichte eine Untersuchung über den *Austausch von Brom gegen Chlor in aromatischen Verbindungen.* Er fand, dafs concentrirte Salzsäure *s*-Tribromanilin bei 200° in *s-Trichloranilin* überführt, dagegen werden *s*-Tribrombenzonitril, *s*-Tribrombenzoësäure und wahrscheinlich auch Chlor-*s*-tribrombenzol unter gleichen Umständen nicht oder nicht erheblich angegriffen. Ferner ergab sich, dafs Bromwasserstoff im *s*-Trichloranilin bei 200° Chlor durch Brom ersetzt; aufserdem findet in geringem Mafse (wahrscheinlich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs) Ersatz von Wasserstoff durch Brom statt. Daher mufs auch Anilin mit Brom bei höherer Temperatur unter Druck

[1]) Patentbl. **18**, 431. — [2]) Daselbst **17**, 696. — [3]) Daselbst **18**, 431. — [4]) Daselbst **17**, 696. — [5]) Daselbst **18**, 431. — [6]) Daselbst **17**, 696. — [7]) Monatsh. Chem. **18**, 329.

mehr als drei Bromatome aufnehmen können. Die von Koehnlein[1]) aufgestellten Gesetzmäfsigkeiten über den Einfluſs der mit Halogen verbundenen Metalle auf den Halogenaustausch zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen gelten hiernach nicht allgemein, sondern sind vorläufig auf den Halogenaustausch bei organischen Verbindungen ohne basischen Charakter, bei denen das Halogen in eine offene Kette eingetreten ist, einzuschränken. In anderen Körperclassen gelten möglicher Weise andere Regeln. Bezüglich der Leichtigkeit des Halogenaustausches ist ein durchgreifender Gegensatz zwischen der Fettreihe und den aromatischen Verbindungen nicht nachgewiesen. Im Weiteren fand Verfasser, daſs salzsaure Kupferchlorürlösung *s*-Tribromanilin zu Di- und Monosubstitutionsproducten und zu Anilin reducirt. Daneben findet in mäfsigem Grade Austausch von Brom gegen Chlor statt. Schliefslich machte Verfasser noch darauf aufmerksam, daſs bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen durch Glühen mit Kalk anfängliches Waschen des Halogensilberniederschlages mit silbernitrathaltigem Wasser sehr zu empfehlen ist. *Wt.*

P. Jannasch und W. Heubach[2]) berichteten über die *Einwirkung von Natrium auf Bibrommesitylen*. Sie erhielten bei der Einwirkung von Jodäthyl und Natrium auf Dibrommesitylen in Xylollösung neben einer geringen Menge eines bei 225 bis 240° siedenden, flüssigen Kohlenwasserstoffs in der Hauptsache einen *Kohlenwasserstoff* von angenehmem Geruch, welcher sich aus der alkoholischen Lösung in langen, klaren, dünnflächigen Prismen, aus der Lösung in Benzol in grofsen, compacten, lebhaft lichtbrechenden Formen abscheidet. Derselbe schmilzt bei 103 bis 104°, siedet constant bei 283 bis 285°, ist leichter als Wasser, vollständig bromfrei und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Beim Behandeln desselben in Eisessig mit Brom im Ueberschufs entsteht eine aus Alkohol, worin sie in der Kälte wenig löslich ist, in dünnen, breiten, bei 235° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Verbindung*. Auch beim Nitriren des Kohlenwasserstoffs erhält man im Wesentlichen nur ein einziges festes *Nitroderivat*, welches aus der Lösung in Aceton in grofsen, monoklinen, bei 264 bis 265° schmelzenden Prismen, aus der alkoholischen Lösung in schönen Nadelaggregaten gewonnen wird. *Wt.*

---

[1]) JB. f. 1884, S. 470 ff.; Ann. Chem. **225**, 194. — [2]) Ber. **30**, 1073; siehe auch Jannasch und Weiler, Ber. **27**, 2521; Weiler, Ber. **29**, 111, 115.

C. Istrati. Neue Jodderivate des Monochlorbenzols[1]). — Verfasser erhielt höhere Jodsubstitutionsproducte des Chlorbenzols durch langes Kochen desselben mit Jod und concentrirter Schwefelsäure am aufsteigenden Kühler. Die Reaction vollzieht sich nach folgenden Gleichungen: $C_6H_5Cl + H_2SO_4 + J_2 = C_6H_4Cl.SO_2OH + H_2O + J_2 = C_6H_3JCl.SO_2OH + HJ + H_2O = C_6H_3J_2Cl + SO_2 + 2H_2O$. In dem Reactionsproduct befinden sich aufser pulverigem braunrothem Francein (?) und p-Chlorjodbenzol folgende zwei neue Verbindungen: 1. *Chlordijodbenzol-1-2-4*, $C_6H_3ClJ_2$, eine zunächst farblose, allmählich schwach röthlich werdende Flüssigkeit, welche bei —12° nicht fest wird, unter 78 mm Druck bei 221° siedet und bei 0° das spec. Gew. 2,555 besitzt. In Alkohol und Chloroform löst sich diese Verbindung auf. Bei wiederholter Behandlung mit rauchender Salpetersäure unter Erhitzen auf 80° liefert sie das *Nitroderivat* $C_6H_2ClJ_2.NO_2$ in aufserordentlich flüchtigen Krystallen vom Schmelzp. 94 bis 95°. 2. *Chlortrijodbenzol-1-2-4-6*, $C_6H_2ClJ_3$, ist fest und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 162 bis 164°. *O. H.*

Fr. Reverdin[2]) hat seine Untersuchung[3]) über die *Wanderung der Jodatome bei der Nitrirung von aromatischen Jodderivaten* fortgesetzt. Er erhielt bei der Behandlung von o-Jodtoluol mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure vom spec. Gew. 1,51 bei gewöhnlicher Temperatur das schon von Beilstein und Kuhlberg[4]) beschriebene, in weifsen, mikroskopischen, bei 103° schmelzenden Nadeln krystallisirende Mononitrojodtoluol, welches als *m-Nitro-o-jodtoluol-1-5-2* anzusehen ist, indem es auch bei der Nitrirung des von Beilstein und Kuhlberg (l. c.) beschriebenen Nitrotoluidins vom Schmelzp. 129,5° erhalten wird. Dagegen liefert das zuerst von Noelting und Collin[5]) dargestellte Nitrotoluidin vom Schmelzp. 107° bei 51° schmelzendes, in grofsen, gelblichen Tafeln krystallisirendes *p-Nitro-o-jodtoluol*, $C_7H_7NO_2J$. Bei der Nitrirung von p-Jodtoluol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,51 bei gewöhnlicher Temperatur wurde das schon von Heynemann[6]) beschriebene, bei 60,5° schmelzende, in gelblichen Nadeln krystallisirende *p-Jod-o-nitrotoluol* und daneben noch p-Nitrotoluol und in kleinen, citronengelben, bei 112° schmelzenden Prismen krystallisirendes Dijodnitrotoluol erhalten. Ein hierneben noch entstehendes öliges Product ist bisher nicht näher

---

[1]) Chem. Centr. **68**, I, 1161 (Ausz.). — [2]) Ber. **30**, 2999. — [3]) Ber. **29**, 997, 2595. — [4]) Ann. Chem. **158**, 347; JB. f. 1872, S. 647 f. — [5]) Ber. **17**, 265; JB. f. 1884, S. 660 ff. — [6]) Ann. Chem. **158**, 347; JB. f. 1870, S. 526 f.

untersucht. Jedenfalls ist das Hauptproduct der Nitrirung von p-Jodtoluol das p-Jod-o-nitrotoluol, und konnte unter den Nebenproducten kein o-Jodtoluolderivat nachgewiesen werden. Da die Nitrirung von o- und p-Jodtoluol bezüglich der Umlagerung des Jodatoms ein negatives Resultat ergeben hatte, wurde noch die Nitrirung von o-Jodanilin, p-Jodanilin und p-Jodphenol studirt, wobei sich ergab, dafs Salpetersäure auf diese Verbindungen sehr heftig unter nachfolgender Jodabspaltung einwirkt. Bei der Nitrirung von p-Jodacetanilid konnte das von Michael und Norton[1]) beschriebene, bei 121° schmelzende Nitroderivat nicht erhalten werden. Bei der Nitrirung endlich von o-Jodbenzoësäure-Methyläther (1 Thl.) mit Salpetersäure (1 Thl.) vom spec. Gew. 1,51 in der Wärme wurde *o-Jodnitrobenzoësäure-Methyläther*, $(NO_2)C_6H_3(-COOCH_3, -J)$ [1] [2], gewonnen, welcher aus Methylalkohol in langen, blafsgelben Nadeln, aus Ligroin in blafsgelben Prismen krystallisirt, bei 123° schmilzt und in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich ist. Beim Behandeln dagegen von p-Jodbenzoësäure-Methyläther (1 Thl.) mit Salpetersäure (2 Thle.) vom spec. Gew. 1,51 bei gewöhnlicher Temperatur entstand *p-Jodnitrobenzoësäure-Methyläther*, $(NO_2)C_6H_3(-COOCH_3, -J)$ [1] [4], welcher aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin oder aus Methylalkohol in gelben, rhombischen, bei 103,5° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Verschiedenheit der Krystallform und der Schmelzpunkte der beiden hier erhaltenen Jodnitrobenzoësäureester beweist, dafs bei der Nitrirung des p-Jodbenzoësäure-Methyläthers keine Umlagerung des Jodatoms stattgefunden hat, wie dieselbe früher (l. c.) bei der Nitrirung von p-Jodanisol und p-Jodphenetol constatirt wurde. *Wt.*

Loring Jackson und M. Ittner. On p-Brom-m-dinitrotoluol and some of its Derivates[2]). — Verfasser hatten sich die Aufgabe gestellt, die Beweglichkeit bezw. Austauschbarkeit des Bromatoms in solchen Benzolderivaten zu untersuchen, in welchen sich das Brom in o-Stellung zu zwei Nitrogruppen befand, während die p-Stellung nicht von negativen Radicalen besetzt war. Als Ausgangspunkt diente das Di-m-nitro-p-toluidin, welches durch Nitriren von p-Acettoluid mit stärkster Salpetersäure und nachheriges Verseifen erhalten wurde. Eine Suspension des Dinitrotoluidins in concentrirter Bromwasserstoffsäure wurde nun diazotirt, wobei die Diazoverbindung als unlöslich ausfällt. Unter weiterem

[1]) Ber. 11, 109; JB. f. 1878, S. 448 ff. — [2]) Amer. Chem. J. 4, 1—36.

Zusatz von Bromwasserstoff wurde unter Umschütteln vorsichtig erwärmt und das *Bromdinitrotoluol* aus heifser starker Salpetersäure umkrystallisirt. Der Körper bildet trimetrische Prismen aus Salpetersäure und Nadeln oder Tafeln aus Alkohol und schmilzt bei 118°. Während kalte Alkalien ohne Einwirkung sind, wird die Verbindung durch Kochen mit Ammoniak in Dinitrotoluol, durch Kochen mit Natronlauge und sogar mit Sodalösung in Dinitrokresol übergeführt. Mit Natriumäthylat entsteht ein blauer, unbeständiger Körper. Brom ist ohne Wirkung auf die Verbindung. Dieselbe Dinitroverbindung kann man auch erhalten, wenn man Mononitrotoluidin nach Sandmeyer in p-Brom-m-nitro-toluol überführt und dieses nitrirt. Da aber daneben ein Isomeres entsteht, ist der Weg wenig empfehlenswerth. Anilin ersetzt in der Wärme das Bromatom unter Bildung von *Dinitroanilidotoluol*, welches aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt wurde und bei 169° schmilzt. Die orangefarbigen Nadeln der Verbindung lösen sich in organischen Mitteln gut, mit Ausnahme von Ligroin. Starke Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe Substanz, wahrscheinlich eine Nitroverbindung. Natronlauge vermag die Anilidoverbindung nicht zu lösen, Natriumäthylat giebt einen unbeständigen grünen Körper. Ein Versuch, aus Dinitrotoluidin und Anilinchlorid nach Art der Diphenylaminsynthese die Anilidoverbindung zu erhalten, war erfolglos. Nitrit führt die Anilidoverbindung in *Nitrosoanilidodinitrotoluol* über, das aus Chloroform in rhombischen Tafeln des trimetrischen Systems krystallisirt und bei 123° (unter Zersetzung) schmilzt. Natriumäthyl giebt keine gefärbte Verbindung. Natriummalonester wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme auf Dinitrobromtoluol ein. Dieses wurde darauf mit Chromsäure zu der *Dinitrobrombenzoësäure* oxydirt. Die Säure krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in rhombischen Tafeln oder flachen Prismen, die bei 281° schmelzen, sich in organischen Mitteln leicht, wenig in Wasser lösen. Etwas löslich in heifsen Säuren. Die Säure löst sich in Natronlauge zunächst als Natriumsalz, wird aber beim Stehen mit überschüssigem Natron in Oxydinitrobenzoësäure übergeführt. Das *Natriumsalz* der Bromdinitrobenzoësäure löst sich wenig in kaltem Wasser und bildet sehr schwach gelbe Nädelchen. Das *Silbersalz* krystallisirt aus verdünntem Alkohol ebenfalls in Nadeln. Mit Eisen-, Blei- und Kupfersalzen wurden ebenfalls Niederschläge erhalten. Der Aethylester der *Bromdinitrobenzoësäure* bildet aus Alkohol kurze weifse Nädelchen. Warme Sodalösung und Ammoniak verseifen den Ester. Mit Natriumäthylat erhält man ein intensives Eosinroth,

das mit fortschreitender Verseifung purpurroth wird. *Anilidodinitrobenzoësäure* krystallisirt aus Benzol-Alkohol in orangefarbigen Nadeln oder Prismen, die bei 239° schmelzen. Kalte concentrirte Natronlauge und Natriumäthylat verursachen eine zunächst purpurrothe Farbe, die leicht in Grünbraun umschlägt. Beim Kochen mit starker Natronlauge wird neben Phenylisocyanat Oxydinitrobenzoësäure erhalten. Das Natriumsalz der Anilidosäure bildet orangerothe Nadeln, die 3 Mol. Wasser enthalten. Ebenfalls orangerothe Nadeln bildet das Calciumsalz, welches aber 7 Mol. Wasser hat, von denen nur zwei im Vacuum abgegeben werden. Mit Metalllösungen resultiren gefärbte Niederschläge. Der *Aethylester* schmilzt bei 154° und bildet aus Benzolalkohol orangefarbene monokline Tafeln oder Prismen. Natriumäthylat verursacht eine sherryrothe Färbung. Eine Nitrosoverbindung wurde nicht erhalten. Natriummalonester wirkt auf Bromdinitrobenzoësäure unter leichter Bildung von *Dinitrocarboxylphenylmalonester*, $C_6H_2.CH.(COOC_2H_5)_2(NO_2)_2.COOH$, der aus Alkohol in kurzen, dicken Prismen vom Schmelzp. 176° krystallisirt. Seine Alkalisalze sind sämmtlich dunkelroth gefärbt. Mit Silbernitrat wurde in ammoniakalischer Lösung das Salz: $C_6H_2.CAg(COOC_2H_5)_2COONH_4$, erhalten. Die Stellung von Silber und Ammoniak kann übrigens auch umgekehrt sein, wofür die weifse Farbe des Salzes spricht. Bromdinitrotoluol und m-Phenylendiamin wirken auf einander mit grofser Heftigkeit ein, so dafs man die Agentien verdünnen mufs. Dabei entsteht *Amidophenylenimidodinitrotoluol*, welches aus Benzol-Alkohol in rothbraunen Prismen mit grüngelbem Reflex krystallisirt und bei 185° schmilzt. Mit Salzsäure und Schwefelsäure erhält man ölige Salze. Heifse Alkalilösungen wirken zersetzend. Natriumäthylat giebt eine grüne Färbung. Die Verbindung reagirt nicht mehr mit Bromdinitrotoluol, auch kann die Amidogruppe nicht durch Brom ersetzt werden. Dagegen wirkt Brom substituirend unter Bildung von *Tribromamidophenylenimidodinitrotoluol*, welches braungelbe, rhombische Platten vom Schmelzp. 222° bildet. Warme Alkalien wirken zersetzend. *Tribromanilidodinitrotoluol* krystallisirt aus Benzol in gelben Tafeln mit dem Schmelzp. 238° und ist gegen kochende Natronlauge beständig. Salpetersäure und Anilin wirken unter Bildung unkrystallisirbarer Massen ein. — Pyridin giebt mit der Bromdinitrobenzoësäure keine Substitution, sondern ein Salz. Der Schmelzpunkt der p-Oxydinitrobenzoësäure wurde nicht, wie Salkowsky angiebt, bei 235 bis 237° gefunden, sondern bei 245 bis 246°. Verfasser haben auch die *Chlordinitrobenzoësäure* dargestellt,

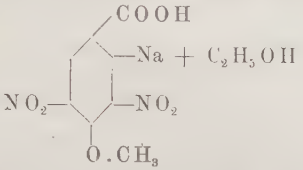
weifse Prismen vom Schmelzp. 159°, die sich ähnlich der Bromverbindung verhält. Salzsäure wirkt im Rohr bei 200° unter Bildung der Oxydinitrobenzoësäure, von vicinalem Dinitrophenol und vicinalem Bromdinitrobenzol. *Mr.*

C. Loring Jackson und M. H. Ittner. On the coloured compounds obtained from Sodic Ethylate and certain aromatic Nitrocompounds[1]). — Die erste hierher gehörige Verbindung wurde von H. Salkowski in seiner Arbeit über Chrysanissäure erhalten bei Einwirkung von starken Alkalien auf diese Säure. Später hat besonders V. Meyer zum Theil in Gemeinschaft mit Shukoff diese merkwürdigen Färbungen untersucht und die Ansicht ausgesprochen, dafs es sich um eine Ersetzung des Wasserstoffs zwischen den Nitrogruppen durch Natrium handele. Hiergegen hatte Lobry de Bruyn mit Recht eingewendet, dafs Natrium selbst beim Siedepunkt des Xylols nicht einwirkt, und einen dieser gefärbten Körper analysirt und seine Zusammensetzung zu $C_6H_3(NO_2)_3KO.CH_3 \cdot {}^1{}_2H_2O$ gefunden. Die Formel dieses Körpers ist dann von V. Meyer als $C_6H_2K(NO_2)_3CH_3OH + {}^1/_2H_2O$ gedeutet worden. Später hat dann Jackson beim p-Brom-m-dinitrotoluolderivat sehr schön gefärbte Verbindungen durch Einwirkung von Natriumäthylat erhalten, für die die V. Meyer'sche Auffassung ohne Modification nicht anwendbar war, da das Wasserstoffatom zwischen den Nitrogruppen besetzt war. Verfasser haben derartige Färbungen bei folgenden Derivaten des p-Brom-m-dinitrotoluols beobachtet:

Formel	Farbe	Beständigkeit
$BrC_6H_2(NO_2)_2CH_3$	blau	Secunden
$C_6H_5NH.C_6H_2(NO_2)_2CH_3$	grün	„
$NH_2C_6H_4.NH.C_6H_2(NO_2)_2CH_3$ . .	grün	„
$C_6H_2Br_3NHC_6H_2(NO_2)_2CH_3$	purpurn	Minuten
$NH_2HBr_3NHC_6H_2(NO_2)_2CH_3$ . . .	blau purpurn	„
$Br.C_6H_2.(NO_2)_2COOH$	röthlich purpurn	Stunden
$BrC_6H_2.(NO_2)_2COOC_2H_5$	rosa	„
$C_6H_5NH.C_6H_2(NO_2)_2COOH$	purpurn	„
$C_6H_3NH.C_6H_2(NO_2)_2COOC_2H_5$ . .	sherryroth	„
$CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2COOH$	röthlich purpurn	„
$C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2COOH$	„ „	„
$C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2COOC_2H_5$ . . .	rosa	„
$NH_2C_6H_2(NO_2)COOH$	schwarz	—
$NH_2C_6H_2(NO_2)_2COOC_2H_5$	roth	—

[1]) Amer. Chem. J. **19**, 199—216.

Von diesen Verbindungen sind die Toluolabkömmlinge die unbeständigsten, weit beständiger sind die Benzoësäurederivate, die sich oft einige Tage lang aufbewahren lassen. Verfasser halten es für möglich, dafs hier eine der Auffassung von V. Meyer ähnliche Erscheinung vorliegt, nur ist nicht das mittelständige, sondern ein benachbartes Wasserstoffatom ersetzt, wobei folgende Constitution für das Dinitroanissäurederivat herauskommen würde:



Diese Auffassung würde in der That die gröfsere Beständigkeit der Carboxylderivate erklären. Verdünnen mit Wasser oder Zusatz von Säuren zerstört die Färbung wieder. Zur Analyse kam ein Product, welches aus der Dinitranissäure vom Schmelzp. 179° bereitet worden war. 6 g Säure wurden im Schüttelcylinder mit 20 ccm absolutem Alkohol und mit Natriumäthylat (0,5 bis 0,6 g auf 30 ccm Alkohol) versetzt, geschüttelt und gekühlt; dann werden 100 bis 150 ccm niedrig siedendes Ligroin zugesetzt und in der Kälte stehen gelassen. Der purpurne Niederschlag wurde filtrirt und im Vacuum getrocknet und schnell analysirt. Die Verbindung entsprach der Formel $C_6H(O.CH_3)(NO_2)_2.COONaNaOC_2H_5$ und verlor bei 110° ihren Alkohol. Die Lösung des Niederschlages in Propylalkohol zersetzt sich, ehe man ihn mit Ligroin niederschlagen kann. Die Zersetzungsproducte der gefärbten Verbindung aus Bromdinitrobenzoësäure waren je nach den Bedingungen verschiedener Art. Die Endproducte sind Bromnatrium und Oxydim-nitrobenzoësäure, während zunächst Aethoxydinitrobenzoësäure entsteht. Und diese Aethoxysäure dürfte auch die beständigere gefärbte Verbindung bilden, die auch in einem Falle dementsprechend zusammengesetzt gefunden wurde. Die *Aethoxydinitrobenzoësäure* krystallisirt aus Alkohol in langen flachen Prismen, die sich an der Luft langsam gelb färben und bei 192° schmelzen. Das Natriumsalz bildet gelbe Nadeln. Verdünnte Säuren und Alkalien verseifen leicht zur Oxysäure. Ammoniak führt sie in Chrysanissäure über. *Mr.*

C. Willgerodt. Einwirkung des Phenyljodidchlorids auf Quecksilberdiphenyl. Darstellung des Diphenylchlorjods und anderer Körper[1]). — An Stelle des Acetylensilber-Silberchlorids, welches

[1]) Ber. **30**, 56—58.

mit Phenyljodidchlorid bei Gegenwart von Wasser Dichloräthylphenyljodiniumchlorid[1]) liefert, wurden zur Darstellung neuer organischer Jodverbindungen die Quecksilberalkyle mit dem Phenyljodidchlorid zur Einwirkung gebracht. Quecksilberdiphenyl und Phenyljodidchlorid, im Verhältnifs 1,3 : 1, wurden in fein zerriebenem Zustande in Gegenwart von Wasser geschüttelt und dann allmählich bis zum Kochen des Wassers erhitzt, oder die beiden Körper wurden bei gewöhnlicher Temperatur vier Stunden lang im Rührapparate behandelt. Es entstehen Gemische von verschiedenen Verbindungen, von welchen die folgenden isolirt worden sind: 1. Das *Doppelchlorid*, $(C_6H_5)_2J.Cl$, C_6H_5HgCl, weifse Nadeln vom Schmelzp. 206°. 2. *Diphenyljodiniumchlorid*, $(C_6H_5)_2J.Cl$, aus kochendem Alkohol in Nadeln und Prismen sich ausscheidend, schmilzt bei 225°. Seine wässerige Lösung giebt mit Jodkalium weifses *Diphenyljodiniumjodid*, $(C_6H_5)_2J.J$, vom Schmelzp. 182°, mit Platinchlorid das *Platindoppelsalz*, $[(C_6H_5)_2J.Cl]_2.PtCl_4$, in orangefarbigen Prismen, welches bei 193 bis 195°, schnell erhitzt bei 198° unter Zersetzung schmilzt. Aufserdem bildet sich bei der beschriebenen Einwirkung noch Phenylquecksilberchlorid und bei der zweiten Methode auch Jodobenzol. *Hr.*

Arthur Lachmann. Die Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenyljodidchlorid[2]). — In Anlehnung an die Versuche von Willgerodt[3]), welcher durch Einwirkung von Quecksilberphenyl auf Phenyljodidchlorid neben anderen Producten auch Jodoniumverbindungen erhalten hatte, wurde eine Lösung von Zinkäthyl in Benzol vorsichtig mit dem Jodidchlorid versetzt. Es bildet sich ein Additionsproduct der beiden Ingredienzien unter Entbindung von Chloräthyl, dessen Bildung jedoch nicht quantitativ verläuft. Von Wasser wird das Additionsproduct sofort zersetzt, wobei Jodbenzol so gut wie quantitativ wiedergewonnen wird. Eine Synthese fettaromatischer Jodoniumbasen erscheint auf dem angedeuteten Wege nicht aussichtsvoll. *Hr.*

John J. Sudborough. Untersuchungen in der Stilbenreihe. I.[4]). — Wirkt Phosphorpentachlorid bei möglichst niedriger Temperatur auf Desoxybenzoin, Methyl- und Aethyldesoxybenzoin ein, so entstehen ölige Stilbenderivate, während bei höherer Temperatur krystallinische Körper der gleichen Zusammensetzung sich bilden. Die öligen Modificationen werden durch Destillation mehr oder minder vollständig in die festen Modificationen verwandelt.

---

[1]) Ber. **28**, 2110. — [2]) Ber. **30**, 887—888. — [3]) Vorsteh. Referat. — [4]) Chem. Soc. J. **71**, 218—228.

Es ist bis jetzt noch nicht entschieden, ob die öligen Substanzen nur durch Verunreinigungen von den festen Körpern verschieden sind, oder ob hier Fälle von Stereoisomerie vorliegen, da in den Stilbenderivaten zwei Kohlenstoffatome in doppelter Bindung stehen. Es wurden zunächst nur die festen Verbindungen und einige ihrer Derivate untersucht. Bei der Darstellung des Ausgangsmaterials, des Desoxybenzoins, verfährt man am besten in der Weise, dafs man in eine Mischung von Benzoin (1 Thl.) und Eisessig (6 Thle.) unter Umrühren Zinkstaub (1 Thl.) allmählich einträgt und dann auf dem Wasserbade 15 bis 20 Stunden lang erwärmt, bis eine in Wasser gebrachte Lösung keine flockigen Massen, sondern ein langsam erstarrendes Oel ausscheidet. Es wurde die interessante Beobachtung gemacht, dafs bei kürzerer Dauer des Erhitzens (acht Stunden) Benzil in dem Reactionsproduct sich nachweisen liefs. Dieser Körper wird bei achtstündigem Erhitzen von Benzoin mit Essigsäure allein in geringer Menge gebildet. Festes *Chlorstilben*, $C_6H_5.CH.CCl.C_6H_5$, als β-Chlorstilben von der öligen Modification zu unterscheiden, krystallisirt in grofsen, farblosen, glänzenden Tafeln, schmilzt bei 53 bis 54°, destillirt unter Atmosphärendruck bei 320 bis 324° unter geringer Zersetzung, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und heifsem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Durch drei- bis vierstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali wird es unter Verlust von 1 Mol. HCl in Tolan, Schmelzp. 60°, übergeführt, durch Reduction mit Natriumamalgam und Alkohol in Stilben, Schmelzp. 125°, verwandelt. *Chlorstilbendichlorid (Trichlordibenzyl)*, $C_6H_5.CHCl.CCl_2.C_6H_5$, wird erhalten, wenn eine Lösung von Chlorstilben in Kohlenstofftetrachlorid bei 0° im Dunkeln mit trockenem Chlor gesättigt wird. Das Dichlorid, harte, gut ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 102 bis 103°, ist fast unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und heifser Essigsäure. Bei halbstündigem Erhitzen des Dichlorids mit alkoholischem Kali entstehen cis-Tolandichlorid, Schmelzp. 143°, und trans-Tolandichlorid, Schmelzp. 63°. Bei Einwirkung von Brom auf β-Chlorstilben in Chloroform entsteht *Chlorstilbendibromid (Chlordibromdibenzyl)*, $C_6H_5.CHBr.CClBr.C_6H_5$. Es bildet farblose, gut entwickelte Prismen, schmilzt bei 127° unter Zersetzung, ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und heifsem Aether, fast unlöslich in Alkohol. Bei 11° lösen 100 Thle. Benzol 29,18 Thle. des Dibromids. Bei halbstündigem Kochen mit alkoholischem Kali liefert das Dibromid *Chlorbromstilben*, $C_{14}H_{10}BrCl$, farblose, flache Prismen vom

Schmelzp. 173 bis 174°, wenig löslich in Alkohol, *Dibromstilben*, $C_{14}H_{10}Br_2$, farblose Prismen oder Nadeln, vom Schmelzp. 62°, leicht löslich in Alkohol, identisch mit der von Limpricht und Schwanert[1]) beschriebenen Substanz, und endlich ein intermediäres Product vom Schmelzp. 71 bis 78°, welches nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Werden die aus Salpetersäure und Arsentrioxyd entwickelten Dämpfe unter Eiskühlung in die eisessigsaure Lösung von β-Chlorstilben eingeleitet, so scheidet sich *Chlordinitrodibenzyl*, $C_6H_5.CH(NO_2).CCl(NO_2).C_6H_5$, aus in Form farbloser Prismen, welche bei 124 bis 125° schmelzen. Aus dem eisessigsauren Filtrat erhielt man durch Eingiefsen in Wasser ein Oel, welches nach einiger Zeit halb fest wurde. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden gelbe, prismatische Nadeln, bei freiwilliger Verdunstung gut ausgebildete monokline Prismen gewonnen vom Schmelzp. 104 bis 105°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen organischen Mitteln. Die Substanz ist chlorfrei und hat wahrscheinlich die Constitution $C_6H_5.C(NO_2):C(NO_2).C_6H_5$. Die Nitrogruppen haften nicht an den Benzolkernen, denn bei der Oxydation der Nitroverbindung durch Chromsäure in essigsaurer Lösung wird nur Benzoësäure und kein Nitroderivat derselben erhalten. Aus dem farblosen Chlordinitrodibenzyl wurde beim Erhitzen mit alkoholischem Kali ein gelbes Oel erhalten, welches indessen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Brom lagert sich an die gelbe Verbindung nicht an. — Durch Erhitzen von Methyldesoxybenzoin mit Phosphorpentachlorid und Eingiefsen des Reactionsproductes in Wasser wird ein Oel erhalten, welches bei wiederholter Destillation unter vermindertem Druck zum grofsen Theil in eine krystallinische Verbindung übergeführt werden kann. Diese feste Substanz ist *Methylchlorstilben*, $C_6H_5.CCl:C(CH_3).C_6H_5$, bildet farblose, glänzende Tafeln vom Schmelzp. 124°, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, sowie in heifsem Alkohol und heifser Essigsäure, es siedet bei 311° unter schwacher Zersetzung. Durch alkoholisches Kali wird die Verbindung nicht angegriffen und durch Natriumamalgam oder Zink und Essigsäure nicht reducirt. Das Oel, welches im Destillationsproduct das feste Methylchlorstilben begleitet, hat dieselbe Zusammensetzung. *Methylchlorstilbendibromid*, $C_6H_5.CClBr.C(CH_3)Br.C_6H_5$, wie die entsprechende nicht methylirte Verbindung zu gewinnen, krystallisirt aus heifsem Eisessig in gut ausgebildeten, rhombischen Prismen.

[1]) JB. f. 1871, S. 379.

Es schmilzt bei 122 bis 125° unter Zersetzung, ist fast unlöslich in Alkohol und nur wenig in Aether löslich. *Methylchlorstilbendichlorid*, $C_6H_5.CCl_2.C(CH_3)Cl.C_6H_5$, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine kaltgehaltene Lösung von Methylchlorstilben in Kohlenstofftetrachlorid, krystallisirt aus Eisessig in gut ausgebildeten, farblosen Prismen, schmilzt bei 130° unter Zersetzung, ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und heifser Essigsäure, fast unlöslich in Alkohol und kaltem Aether. — *Aethylchlorstilben*, $C_6H_5.CCl:C(C_2H_5).C_6H_5$, wurde aus Aethyldesoxybenzoin auf demselben Wege wie das Methylderivat dargestellt. Das mit einem Antheile von Oel behaftete Destillationsproduct lieferte beim Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol sehr grofse, farblose Prismen, welche bei 60° schmelzen und unter Atmosphärendruck bei 328° destilliren. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in organischen Mitteln, wird durch alkoholisches Kali, Natriumamalgam und Wasser, Zink und Essigsäure nicht verändert. *Aethylchlorstilbendichlorid*, $C_6H_5.CCl_2C(C_2H_5)Cl.C_6H_5$, in gleicher Weise wie die Methylverbindung dargestellt, krystallisirt aus Aether in farblosen Nadeln, schmilzt bei 90 bis 91° und ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäure. *Aethylchlorstilbendibromid*, $C_6H_5.CClBr.C(C_2H_5)Br.C_6H_5$, schmilzt bei 97 bis 99°, ist unlöslich in Alkohol und wenig löslich in Aether. — Die Frage, ob die öligen Modificationen der beschriebenen Verbindungen, welche so leicht in feste Körper übergeführt werden können, mit diesen stereoisomer sind, kann am einfachsten durch das Studiren der mit Chlor und Brom erhaltenen Additionsproducte entschieden werden. Im Falle die öligen Modificationen des Chlorstilbens und seiner Homologen den krystallisirten Modificationen stereoisomer sind, müssen aus beiden Modificationen dieselben enantiomorphen Dichloride oder deren racemische Verbindungen entstehen, während die Dibromide aus der einen Modification von den aus der anderen Modification gebildeten, wegen der Anwesenheit von *zwei* asymmetrischen Kohlenstoffatomen, verschieden sein müssen. *Hr.*

W. R. Orndorff and C. B. Moyer. Naphtalene Tetrabromide, $C_{10}H_8Br_4$[1]). — Nimmt man an, dafs in dem Naphtalinchlorid die vier Halogenatome sich in demselben Ring befinden, so müssen drei stereoisomere Tetrachloride existiren. In dem einen befinden sich alle vier Halogenatome in derselben Ebene über dem Benzolring; dies ist die Cis-Form. In den beiden anderen hat man es

[1]) Amer. Chem. J. **19**, 262—270.

mit Enantiomorphen zu thun, mit zwei Halogenatomen über und unter der Ebene des Benzolringes, beides sind Trans-Formen. Es sind zwei Naphtalintetrachloride bekannt; das eine schmilzt bei 182°, das andere bei 116 bis 118°. Letzteres ist von Laurent (Ann. chim. phys. [2] 52, 275; [2] 59, 196) und von Fischer (Ber. 11, 735) dargestellt worden, konnte jedoch vom Verfasser nicht erhalten werden. Um zu sehen, ob das Naphtalintetrabromid in mehreren stereoisomeren Formen auftritt, wurde die Einwirkung des Broms auf Naphtalin geprüft. 100 g Naphtalin wurden mit Eis und 200 ccm 4 proc. Natronlauge vermischt und langsam mit 150 g gekühltem Brom versetzt. Eine Bromwasserstoffentwickelung war fast nicht zu bemerken. Durch mäfsig warmen Alkohol wurde unverändertes Naphtalin, sowie α-Monobromnaphtalin und 1-4-Dibromnaphtalin ausgewaschen. Das Naphtalintetrabromid wurde aus Chloroform umkrystallisirt, man erhielt so farblose Krystalle, die nach A. C. Gill monoklin sind; $a:b:c = 1{,}2075:1:1{,}4775$, $\beta = 67° 3'$. Die Isomorphie mit Naphtalintetrachlorid ist sehr zweifelhaft. Schmelzpunkt des Tetrabromids 111° unter Zersetzung; dasselbe ist unlöslich in Wasser, Aether, Eisessig und kaltem Alkohol. Beim Erhitzen liefert das Tetrabromid 1 : 4 Dibromnaphtalin und α-Bromnaphtalin, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht α-Bromnaphtalin, bei der Oxydation mit Salpetersäure konnte nur Phtalsäure isolirt werden. Die durch warmen Alkohol ausgewaschenen Nebenproducte der Einwirkung von Brom auf Naphtalin enthielten vielleicht noch ein Additionsproduct des Naphtalins, das aber nicht isolirt werden konnte. *Bru.*

Schwefelderivate.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Darstellung von Sulfinsäuren der aromatischen Reihe. Franz. Pat. Nr. 262787 [1]). — Aromatische Diazoverbindungen liefern beim Behandeln mit Kupferpulver in Gegenwart von schwefliger Säure *aromatische Sulfinsäuren*. Es gelang auf diese Weise folgende Sulfinsäuren zu gewinnen: *Methoxybenzolsulfinsäure* (aus o-Anisidin), *o-Toluolsulfinsäure* (aus o-Toluidin), *Benzolcarbon-o-sulfinsäure* (aus Anthranilsäure), *Naphtalin-1-sulfo-4-sulfinsäure* (aus 1-4-Naphthionsäure), *Tetramethyldiamidotriphenylmethansulfinsäure* (aus m-Amidotetramethyltriphenylmethan). *Sd.*

[1]) Chemikerzeit. 21, 566.

F. A. H. Schreinemakers[1]) stellte verschiedene Amide aromatischer Sulfosäuren und zwar zunächst einige Amide der Mesitylensulfosäure dar. Mesitylensulfosäure wurde mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid umgewandelt und aus diesem die verschiedenen Amide dargestellt. Das *Mesitylensulfonamid*, durch Behandeln des Chlorids mit concentrirtem wässerigem Ammoniak gewonnen, bildet lange feine, bei 141 bis 142° schmelzende Nadeln. Das durch Einwirkung von Methylamin auf das Chlorid erhaltene *Mesitylensulfonmethylamid* krystallisirt aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol in langen farblosen, bei 89 bis 90° schmelzenden Nadeln. Das ebenso dargestellte *Mesitylensulfondimethylamid* erhält man in farblosen, bei 45° schmelzenden Nadeln. Das in Aether sehr leicht lösliche *Mesitylensulfonäthylamid* endlich schmilzt bei 75°. Die hier beschriebenen Amide der Mesitylensulfosäure werden von wässeriger Kalilauge gar nicht oder nur wenig angegriffen, das Dimethylamid löst sich nicht darin, das Monomethylamid und das Amid selbst lösen sich zwar darin auf, werden aber aus den Lösungen durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt. Ferner zeigten die hier beschriebenen Amide beim Erhitzen mit Wasser die Eigenthümlichkeit, eine neue flüssige, mit der wässerigen Lösung nicht mischbare Phase zu bilden. Die Uebergangstemperatur, das ist die Temperatur, wo sich in Gegenwart von festem Amid die beiden nicht mischbaren flüssigen Phasen bilden, wurde für das Methylamid zwischen 76 und 77°, für das Dimethylamid zwischen 40 und 41° und für das Methylamid zwischen 64 und 65° gefunden. Bei der Krystallisation dieser Amide aus wässeriger, gleichzeitig noch andere Substanzen enthaltender Lösung ergab sich, dafs diese Uebergangstemperaturen durch das Vorhandensein der im Wasser aufser dem Amid noch vorhandenen Substanzen erhöht oder erniedrigt werden können und zwar steht diese Aenderung der Uebergangstemperatur im Zusammenhang mit der verschiedenen Löslichkeit der fremden zugesetzten Substanz in den beiden Schichten. Löst sie sich in gröfserer Menge in der schwachen Lösung, so steigt die Uebergangstemperatur, während sie fällt, wenn die fremde Substanz sich in gröfserer Menge in der starken Lösung löst. Von den Amiden der Pseudocumolsulfosäure schmilzt das *Pseudocumolsulfonmethylamid* bei 90 bis 91° und zeigt die Uebergangstemperatur in Wasser zwischen 79 und 80°. Das *Pseudocumolsulfondimethylamid* hat den Schmelzp. 115 bis 116°; es schmilzt unter siedendem Wasser nicht. Das *Pseudo-*

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 411—424.

cumolsulfonäthylamid schmilzt bei 98°, seine Uebergangstemperatur unter Wasser wurde zu 88° bestimmt. Sowohl das Monomethyl-, wie auch das Monoäthylamid lösen sich in wässeriger Kalilauge und werden aus diesen Lösungen durch Salzsäure wieder ausgefällt. Das *m-Xylolsulfonmethylamid*, welches in Aether und Alkohol leicht löslich ist, schmilzt bei 43° und seine Uebergangstemperatur in Wasser wurde zwischen 32 und 33° gefunden. Dieses Methylamid kann aber unter Wasser bis auf gewöhnliche Zimmertemperatur abgekühlt werden, ohne dafs es wieder fest wird. Das *m-Xylolsulfondimethylamid* schmilzt bei 35°. Schliefslich wurde noch das *Phenolparasulfonamid*, $C_6H_4(-OH, -SO_2NH_2)$, in der Weise dargestellt, dafs Phenolparasulfosäure durch Behandeln mit Benzoylchlorid in die Benzoylphenolparasulfosäure, diese durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das bei 115 bis 116° schmelzende *Benzoylphenolparasulfosäurechlorid*, dieses durch Behandeln mit Ammoniak in das in Aether, Alkohol und Wasser schwer lösliche, bei 234 bis 236° schmelzende *Benzoylphenolparasulfonamid* und dieses endlich durch Kochen mit Barytwasser in das in Aether schwer, in Wasser, Alkohol und Essigäther leicht lösliche, bei 176 bis 177° schmelzende *Phenolparasulfonamid* übergeführt wurde. *Wt.*

P. Bonomi Da Monte und A. Zoso. Ueber die *Stärke* einiger *Sulfonsäuren*[1]). — Verfasser untersuchen die Stärke von Tolylsulfonsäure, Toluol-p-sulfonsäure (1-4-), p-Xylylsulfonsäure (1-4-) und o-Xylol-p-sulfonsäure (1-2-4-), und zwar auf ihre Leitfähigkeit, ihr Zuckerinvertirungsvermögen und ihre Gefrierpunktserniedrigung. Es ergiebt sich übereinstimmend nach allen drei Methoden, dafs die vier Säuren annähernd von der Stärke der Salzsäure sind und zwar äufsert die Stellung der Sulfonsäuregruppe, ob im Kern oder Seitenkette, keinen merklichen Einflufs. Die Constanten nach der Ostwald'schen Verdünnungsformel sind besser constant, als die (bei den Salzen auch dieser Säuren viel besser stimmenden) nach den empirischen Formeln von Rudolphi und van't Hoff berechneten. Die Gefrierpunktsbestimmungen deuten schon bei $^1/_5$-normalen Lösungen auf nahezu vollständige Dissociation. *Ab.*

O. Hinsberg[2]) wies in einer weiteren Mittheilung[3]) über *Benzolsulfinsäure als Reagens* darauf hin, dafs Tetramethyldiaminobenzhydrol bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure sich mit der

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, 467. — [2]) Ber. **30**, 2803. — [3]) Siehe Hinsberg u. Himmelschein, JB, f. 1896, S. 1859.

äquivalenten Menge Benzolsulfinsäure zu einer sehr beständigen *Verbindung* vereinigt, welcher ihrem Verhalten nach die Formel $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_3[-SO_2C_6H_5, -N(CH_3)_2]$ zukommen mufs. Man löst das Tetramethyldiaminobenzhydrol in kalter, verdünnter Salzsäure und fügt die äquivalente Menge Benzolsulfinsäure in concentrirt wässeriger Lösung hinzu. Das Additionsproduct scheidet sich nach wenigen Minuten zum gröfsten Theile krystallinisch aus, der Rest desselben wird durch Neutralisiren der Reactionsflüssigkeit mit Soda ausgefällt. Das so gebildete, durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol gereinigte Sulfon krystallisirt aus letzterem in weifsen, bei 194° (uncorr.) schmelzenden, in heifsem Benzol leicht, in Alkohol schwer, in Aether und Wasser kaum löslichen Nadeln. Beim Erwärmen mit Eisessig oder mit verdünnten Mineralsäuren löst es sich, ähnlich dem Tetramethyldiaminobenzhydrol, unter Salzbildung mit blauer Farbe auf; mit concentrirter Salzsäure bildet sich ein im Ueberschufs ohne Färbung leicht lösliches, saures Salz. Alkalien fällen das Sulfon aus seinen sauren Lösungen wieder aus. Dafs dasselbe wirklich die oben erwähnte Constitution besitzt, geht zunächst aus seiner Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien, wonach kein einfaches Salz der Benzolsulfinsäure vorliegen kann, und weiter auch aus dem Verlauf seiner Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure hervor, wobei ein schwefelhaltiges *Keton*, wahrscheinlich von der Formel $(CH_3)_2N-C_6H_4-CO-C_6H_3[-SO_2C_6H_5, -N(CH_3)_2]$, entsteht, dessen Bildung sich nur mit der oben erwähnten Sulfonformel vereinigen läfst. Analog der Benzolsulfinsäure vereinigen sich die aromatischen Sulfinsäuren allgemein mit Verbindungen, welche Chinonstructur besitzen — mit Chinoiden —, unter Bildung von aromatischen Sulfonen. *Wt.*

Oscar Piloty. Ueber eine Oxydation des Hydroxylamins durch Benzolsulfochlorid[1]). — Von Benzolsulfonsäurederivaten des Hydroxylamins waren bekannt die Dibenzsulfhydroxamsäure[2]), $(C_6H_5SO_2)_2NOH$, und das Tribenzsulfhydroxylamin[3]), $(C_6H_5SO_2)_3NO$. Verfasser hat das erste bisher fehlende Glied dieser Reihe, die Benzsulfhydroxamsäure, $C_6H_5.SO_2.NH.OH$, durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf überschüssige, nach der Vorschrift von Wohl bereitete Hydroxylaminlösung dargestellt. Benzsulfhydroxamsäure ist eine sehr reactionsfähige Substanz. So entsteht bei der Oxydation mit Eisenchlorid die bei 110° schmelzende Dibenzsulfhydroxamsäure nahezu quantitativ; Chlorkalk oder

[1]) Ber. **29**, 1559—1567. — [2]) Ber. **11**, 615, 1590. — [3]) Ann. Chem. **141**, 370.

Jod wirken ähnlich. Rauchende Salpetersäure entwickelt stürmisch rothe Dämpfe unter Bildung von Tribenzsulfhydroxylamin. Am interessantesten ist das Verhalten der Benzsulfhydroxamsäure gegen Alkali. Sie wird dadurch in Benzolsulfinsäure und untersalpetrige Säure gespalten nach der Gleichung $2C_6H_5.SO_2.NH.OH + 2KOH = 2C_6H_5SO_2K + N_2O_2H_2 + 2H_2O$. Benzolsulfochlorid hat also gewissermafsen Hydroxylamin zu untersalpetriger Säure oxydirt, indem das Chlorid selbst zu Benzolsulfinsäure reducirt worden ist. Dieser Vorgang liefert bis zu 50 Proc. der theoretisch möglichen Menge an untersalpetriger Säure; er ist mithin zur Zeit die beste Methode für die Darstellung dieser bisher so schwer zugänglichen Säure. Diese eigenartige Oxydation des Hydroxylamins veranlafste Verfasser zur Darstellung β-substituirter Hydroxylamine, um aus diesen zu Nitrosoverbindungen zu gelangen. Jedoch lieferten nur solche Hydroxylaminderivate, bei welchen der Stickstoff an tertiär gebundenen Kohlenstoff gekuppelt ist, die erwarteten Nitrosoverbindungen. β-Phenylhydroxylamin giebt glatt Nitrosobenzol, β-Benzoylhydroxylamin geht dagegen bei der analogen Behandlung in Benzaldoxim über. Die Benzsulfhydroxamsäure krystallisirt aus Wasser in dicken dreieckigen Tafeln, deren Ecken abgestumpft sind, oder in compacten prismatischen Krystallen mit scharf ausgebildeten Endpyramiden. Sie schmilzt nicht scharf gegen 126°. Durch Eintragen der theoretischen Menge methylalkoholischen Kalis in die concentrirte alkoholische Lösung der Säure wurde das Kalisalz $C_6H_6SO_3NK$ in glänzenden Blättchen erhalten, die in warmem Wasser oder warmem Alkohol sich unter Gasentwickelung zersetzten. Natriumsalz analog. Salze der Schwermetalle wurden nicht erhalten. Durch Kochen der Säure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid wurde eine bei 85° schmelzende Diacetylverbindung gewonnen. Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf in absolutem Alkohol gelöstes Phenylhydroxylamin wurde das Benzsulfo-β-phenylhydroxylamin erhalten, Schmelzp. 121°. In Alkali ist der Körper löslich und wird dadurch schon in der Kälte glatt in Benzolsulfinsäure und Nitrosobenzol gespalten. Das Benzsulfo-β-benzylhydroxylamin, auf analoge Weise dargestellt, schmilzt bei 92 bis 93°. *Th.*

T. H. Norton[1]) beschrieb einige von ihm dargestellte *Derivate der Benzolsulfosäure.* Er erhielt *Benzolsulfonbromid*, $C_6H_5SO_2Br$, durch Zusammenreiben von trockenem benzolsulfosaurem Natrium mit Phosphorpentabromid als farblose, oft einen Stich

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 835.

ins Röthliche zeigende, unter geringer Zersetzung bei 140 bis 141° (uncorr.) destillirende Flüssigkeit von öligem Aussehen und durchdringendem Geruch. Das *benzolsulfosaure Natrium*, $C_6H_5SO_3Na$, wurde durch Versetzen einer wässerigen Lösung von benzolsulfosaurem Baryum mit einer gleichen Natriumcarbonatlösung in kleinen weifsen, wasserfreien, unter Zersetzung gegen 450° schmelzenden, in Aether und Benzol nicht, in Alkohol wenig löslichen Blättchen erhalten, die sich in 1,75 Thln. Wasser von 30° und in 0,8 Thln. siedenden Wassers lösen. Das in gleicher Weise dargestellte *benzolsulfosaure Kalium*, $C_6H_5SO_3K$, krystallisirt gewöhnlich in langen feinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln, oder auch in langen flachen Prismen, schmilzt gegen 408°, ist unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol und löst sich in 0,66 Thln. Wasser von 30° und in 0,29 Thln. siedenden Wassers. Das durch Behandeln von benzolsulfosaurem Baryum mit Ammoniumsulfat gewonnene *benzolsulfosaure Ammonium*, $C_6H_5SO_3NH_4$, ist sehr zerfliefslich. Es fängt bei 236° an sich zu zersetzen, schmilzt bei 256°, ist unlöslich in Aether und Benzol und löst sich in 1,02 Thln. kalten, in 0,31 Thln. siedenden Wassers und in 5,2 Thln. kalten und 3,1 Thln. siedenden Alkohols. Das *benzolsulfosaure Lithium*, $C_6H_5SO_3Li$, endlich krystallisirt in sternförmig gruppirten, feinen, weifsen, wasserfreien Nadeln, welche erst bei sehr hoher Temperatur schmelzen, in Aether und Benzol unlöslich sind und sich in 1,02 Thln. Wasser von 30°, in 0,5 Thln. siedenden Wassers, und in 1,5 Thln. kalten und 0,9 Thln. siedenden Alkohols lösen. *Wt.*

Eug. Bamberger und E. Hindermann[1]) berichteten über *Umlagerung der Phenylsulfaminsäure*. Sie stellten fest, dafs bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydroxylamin ein Gemisch von *Phenylsulfaminsäure* und *o-Anilinsulfosäure* entsteht und versuchten erstere in letztere umzulagern, erhielten aber als Umlagerungsproduct *Sulfanilsäure*. Ob die o-Anilinsulfosäure bei dieser Reaction aus der Phenylsulfaminsäure entsteht, oder ob ihre Bildung unabhängig von dieser erfolgt, konnte noch nicht entschieden werden. Hiernach scheint auch bei der bekannten Methode der Sulfanilsäuredarstellung die Phenylsulfaminsäure das primäre Reactionsproduct zu sein, und die Umlagerung vollzieht sich erst beim Erhitzen des Baryumsalzes. *Wt.*

Eug. Bamberger u. Jac. Kunz[2]) setzten die Untersuchung von Bamberger und Hindermann[3]) über die *Umlagerung von*

[1]) Ber. 30, 654. — [2]) Daselbst, S. 2274. — [3]) Vorstehendes Referat.

Sulfosäuren fort und gelang es ihnen, die Phenylsulfaminsäure in die o-Anilinsulfosäure und diese in die p-Anilinsulfosäure umzulagern. Die Umlagerung der *Phenylsulfaminsäure* in die *o-Anilinsulfosäure* geschah in der Weise, dafs phenylsulfaminsaures Kalium (9 g) mit einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure (20 Tropfen) in Eisessig (25 ccm) langsam unter Kühlung vermischt und etwa 80 Stunden im Eisschrank belassen wurde. Das Reactionsproduct wurde durch Kochen mit viel Wasser theilweise entsäuert, mit Baryt neutralisirt, nach dem Abfiltriren des Baryumsulfats durch Destillation mit Wasserdampf von geringen Mengen Anilin befreit und aus dem Destillationsrückstande nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die o-Anilinsulfosäure durch Krystallisation erhalten. Durch siebenstündiges Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (25 g) auf 180 bis 190° wurde die o-Anilinsulfosäure (8 g) in die p-Anilinsulfosäure (Sulfanilsäure) umgewandelt. Hiernach wird die Phenylsulfaminsäure also bei niederer Temperatur in die o-Anilinsulfosäure, bei höherer Temperatur in die p-Anilinsulfosäure umgewandelt und die o-Anilinsulfosäure durch Temperaturerhöhung in die p-Anilinsulfosäure übergeführt. Auch scheint die bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf β-Phenylhydroxylamin neben der Phenylsulfaminsäure sich bildende o-Anilinsulfosäure bei diesem Procefs nicht unabhängig von der Phenylsulfaminsäure, sondern als Umwandlungsproduct derselben zu entstehen.

Wt.

A. Haelssig[1]) untersuchte das *Verhalten von p-Toluolsulfinsäure gegen Ammoniak und dessen Abkömmlinge, Amine, Hydrazine, Hydroxylamine, Oxime und Aldoxime.* Er erhielt beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine absolut alkoholische oder ätherische Lösung von p-Toluolsulfinsäure *p-toluolsulfinsaures Ammonium*, $C_6H_4(CH_3)SO_2NH_4$, in wasserhellen, unter Zersetzung bei 175° (uncorr.) schmelzenden Nädelchen, dagegen beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine heifse Benzollösung von p-Toluolsulfinsäure ein Gemisch von p-toluolsulfosaurem Ammonium und p-Toluoldisulfoxyd. In gleicher Weise entsteht beim Erhitzen von Anilin, o- und p-Toluidin und m-Xylidin mit p-Toluolsulfinsäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung *p-toluolsulfinsaures Anilin*, $C_6H_4(CH_3)SO_3H.C_6H_5NH_2$, in feinen, verfilzten, weifsen, bei 118° (uncorr.) schmelzenden, in Wasser, heifsem Alkohol und Benzol leicht, in Aether nicht löslichen Nadeln, *p-toluolsulfinsaures o-Toluidin*, $C_{14}H_{17}SO_2N$, in schönen,

[1]) J. pr. Chem. [2] **56**, 213.

wasserhellen, bei 124° (uncorr.) schmelzenden, in Wasser, heifsem Alkohol und Benzol leicht, in Aether nicht löslichen Nadeln, *p-toluolsulfinsaures p-Toluidin* in verfilzten, weifsen, bei 140° (uncorr.) schmelzenden Nadeln, und *p-toluolsulfinsaures m-Xylidin*, $C_{16}H_{19}SO_2N$, in weifsen, verfilzten, bei 129,5° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Diese Salze der p-Toluolsulfinsäure mit aromatischen Aminen liefern beim stärkeren Erhitzen blaue bis rothviolette und braune Schmieren von beträchtlicher Färbekraft, deren färbende Substanz sich aber noch nicht isoliren liefs. Phenylhydrazin wirkt auf p-Toluolsulfinsäure in alkoholischer Lösung ebenfalls unter Bildung des in äufserst feinen, langen, asbestartig verfilzten, unter Zersetzung bei 159 bis 160° (uncorr.) schmelzenden, in Benzol und Aether nicht, in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig schwer, in alkalihaltigem Wasser leicht löslichen, weifsen Nadeln krystallisirenden *Phenylhydrazinsalzes*, $C_6H_4(CH_3)SO_2H.NH_2NHC_6H_5$. Dagegen erhält man bei der Einwirkung von Phenylhydrazinchlorhydrat auf p-Toluolsulfinsäure neben p-Toluoldisulfoxyd das dem Phenylbenzolsulfazid von R. Escales[1]) analoge *Phenyl-p-toluolsulfazid*, $C_6H_4(CH_3)SO_2NH NHC_6H_5$, welches schöne, weifse, bei 155° (uncorr.) schmelzende, in siedendem Alkohol leicht, in Wasser, Benzol und Aether nicht lösliche Nadeln bildet, mit Natronlauge in Benzol, Stickstoff, p-toluolsulfinsaures Natrium und Wasser zerfällt, beim Erhitzen mit Natronlauge noch einen Körper in rothen, bei 65° schmelzenden Krystallen von unbekannter Zusammensetzung liefert und auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluolsulfonchlorid entsteht. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Toluolsulfinsäure bildet sich auch nur das *Hydrazinsalz*, $C_6H_4(CH_3)SO_2H.H_2NNH_2$, in weifsen, perlmutterglänzenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol und Aether weniger leicht löslichen Blättchen, welche bei 107° (uncorr.) unter gleichzeitiger Zersetzung zu schmelzen beginnen und bei 140° fast völlig zersetzt sind. Beim Behandeln von p-Toluolsulfinsäure mit Hydrazinchlorhydrat erhält man nicht einen dem Phenyl-p-toluolsulfazid analogen Körper, sondern neben p-Toluoldisulfoxyd eine Verbindung von der Formel $C_{19}H_{18}S_2N_2O_5$, welche sich aber nicht bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Toluolsulfochlorid bildet. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen, wasserhellen, unter Zersetzung bei 180,5° (uncorr.) schmelzenden Nadeln, reagirt in wässeriger Lösung schwach sauer und reducirt ammoniakalische

[1]) JB. f. 1875, S. 705 f.; f. 1877, S. 492; f. 1885, S. 1112 ff.

Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie giebt eine perlmutterglänzende, über 300° noch nicht schmelzende Schüppchen darstellende Natriumverbindung und bei der Benzoylirung ein in feinen, weifsen, unter Zersetzung bei 209,5° schmelzenden, in Wasser, Aether und Benzol nicht, in Alkohol schwer löslichen Nädelchen krystallisirendes Product. Secundäre Hydrazine zeigen ein anderes Verhalten gegen p-Toluolsulfinsäure als primäre, da ein Methylphenyl-p-toluolsulfazid zu erhalten nicht gelang. Bei dem Behandeln von p-Toluolsulfinsäure mit asymmetrischem Methylphenylhydrazin bildet sich das *Hydrazinsalz*, $C_6H_4(CH_3)SO_2H.H_2N{=}N(CH_3)C_6H_5$, in seideglänzenden, verfilzten, unter Zersetzung bei 126° (uncorr.) schmelzenden, in Wasser, siedendem Alkohol und Benzol leicht, in Aether und Ligroin nicht löslichen Nädelchen, welches beim Behandeln mit Salzsäure in einen in Wasser und Benzol nicht, in Aether wenig, in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslichen, unter Zersetzung bei 132° (uncorr.) schmelzenden *Körper*, $C_{28}H_{34}S_2O_3N_4$, übergeht, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Wirkt p-Toluolsulfinsäure auf eine mit Soda neutralisirte Hydroxylaminchlorhydratlösung ein, so entsteht zuerst p-toluolsulfinsaures Hydroxylamin, welches dann unter Wasserabspaltung in das weifse, seideglänzende, ohne Zersetzung bei 137° (uncorr.) schmelzende, Blättchen bildende *p-Toluolsulfonamid*, $C_6H_4(CH_3)SO_2NH_2$, übergeht. Bei dem Behandeln von p-Toluolsulfinsäure mit dem nach dem Verfahren von Behrend und Leuchs[1]) dargestellten β-Dibenzylhydroxylamin wurden als Producte Benzaldehyd, p-Toluoldisulfoxyd, *p-toluolsulfinsaures β-Benzhydroxylamin*, $C_{14}H_{17}SNO_3$ (in kleinen perlmutterglänzenden, weifsen, bei 176° unzersetzt schmelzenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol schwer, in Aether, Ligroin, Chloroform und Toluol nicht löslichen Blättchen), *p-toluolsulfinsaures β-Dibenzylhydroxylamin*, $C_{21}H_{23}SO_3N$ (als feines, in Wasser schwer lösliches, bei 156° [uncorr.] schmelzendes Krystallmehl), und das ebenfalls von Behrend und Leuchs (l. c.) schon beschriebene Benzylisobenzaldoxim nachgewiesen. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen Acetoxim und α-Benzaldoxim, welche beim Zusammenschmelzen mit p-Toluolsulfinsäure, wahrscheinlich unter Bildung eines nicht isolirbaren Zwischenproductes, Aceton bezw. Benzaldehyd, p-toluolsulfosaures Ammonium und p-Toluolsulfonamid liefern. In vollkommen verschiedener Weise jedoch reagiren Acetoxim und α-Benzaldoxim mit p-Toluolsulfinsäure in Eisessiglösung. In diesem Falle resultiren

[1]) JB. f. 1890, S. 923 f.

bei Anwendung des ersteren als Reactionsproducte Aceton und p-toluolsulfosaures Ammonium neben p-Toluoldisulfoxyd, Benzaldoxim liefert dagegen ein eigenthümliches, in mikroskopisch kleinen, bei 124° (uncorr.) schmelzenden, in den gewöhnlichen Solventien unlöslichen Nadeln krystallisirendes Condensationsproduct, welches sich schon durch schwache Alkalien in Benzaldehyd, p-Toluolsulfonamid und p-Toluolsulfinsäure zerlegen läfst. *Wt.*

E. v. Meyer[1]) wies in einer Notiz über *Abkömmlinge der p-Toluolsulfinsäure* darauf hin, dafs von Jenichen eine *Verbindung* $C_6H_5SO_2C_6H_4CH_3$ erhalten worden ist, welche schöne, gelbe, bei 94,5° schmelzende und in der Wärme sich leicht zersetzende Krystalle bildet und durch Behandeln mit Anilin in alkoholischer Lösung in einen *Körper* $C_{20}H_{20}S_2O_4N_2$ umgewandelt wird, der in weifsen, bei 198° schmelzenden Nadeln krystallisirt und auch durch die Einwirkung von Methyl- und Dimethylanilin, sowie von Chinolin gewonnen wird. Wahrscheinlich liegt in demselben ein *Di-p-tolylsulfonphenylhydrazin*, $(C_6H_5–, C_7H_7SO_2–)N.NHSO_2(C_7H_7)$, vor. *Wt.*

J. Hauff. Verfahren zur Darstellung von Orthotoluolsulfosäure und Orthosulfobenzoësäure durch Oxydation von Orthothiokresol[2]). — Bei der Oxydation des nach dem Verfahren von Leuckardt und Lustig[3]) leicht rein darzustellenden Orthothiokresols mit Kaliumpermanganat wird zunächst die Sulfhydratin die Sulfosäuregruppe umgewandelt, wodurch *o-Toluolsulfosäure* entsteht. Bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels wird die Methylgruppe zu der Carboxylgruppe oxydirt und es entsteht *o-Sulfobenzoësäure.* Zur Darstellung von o-Toluolsulfosäure werden z. B. 12 kg o-Thiokresol, 13 kg 40 proc. Natronlauge, 32 kg Kaliumpermanganat und 1000 Liter Wasser bis zum Verschwinden der rothen Farbe erhitzt und die erhaltene Flüssigkeit filtrirt, neutralisirt und eingedampft. Zur Darstellung von o-Sulfobenzoësäure werden 12 kg o-Thiokresol, 13 kg 40 proc. Natronlauge, 64 kg Kaliumpermanganat und 2000 Liter Wasser erhitzt. *Wt.*

Nach dem W. Majert[4]), Berlin, patentirten Verfahren erfolgt die *Darstellung und Reinigung des o-Toluolsulfosäurechlorids* in der Weise, dafs man das Gemisch von o- und p-Toluolsulfosäurechlorid in der Kälte auskrystallisiren läfst. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge enthält in der Regel 70 Proc. o- und

[1]) J. pr. Chem. [2] **56**, 272. — [2]) Chemikerzeit. **21**, 1030; Franz. Pat. Nr. 266476. — [3]) JB. f. 1890, S. 1147 ff. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 905; Engl. Pat. Nr. 6581 vom 12. März 1897.

30 Proc. p-Chlorid. Von diesem Gemisch destillirt man ungefähr 30 bis 40 Gew.-Thle. im Vacuum ab. Das Destillat besteht aus fast chemisch reinem *o-Toluolsulfosäurechlorid*. Aus dem Destillationsrückstand gewinnt man durch Krystallisation in der Kälte 10 bis 12 Thle. p-Verbindung. Die Krystallmutterlauge wird wieder, wie oben, im Vacuum destillirt und der Destillationsrückstand wieder in der Kälte auskrystallisiren gelassen. *Wt.*

Société Chimique des Usines du Rhône. Verfahren zur Darstellung der Sulfochloride des Toluols[1]). Franz. Pat. Nr. 256191. — Bei Einwirkung von mindestens 4 Thln. Chlorsulfonsäure auf 1 Thl. Toluol bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur bildet sich hauptsächlich *o-Toluolsulfochlorid*, ohne dafs beträchtliche Mengen von Sulfosäuren entstehen. Zu der auf 0° abgekühlten Chlorsulfonsäure wird das Toluol unter beständigem Umrühren der Masse allmählich hinzugegeben. Nach Eintragung des Toluols wird zur Vollendung der Reaction noch 12 Stunden gerührt und die Masse alsdann auf Eis gegossen. Durch Abkühlung auf — 10° läfst sich das erstarrende *p-Derivat* von dem flüssig bleibenden o-Toluolsulfochlorid trennen. *Hr.*

J. J. Griffin. m-Toluolsulfosäure[2]). — Verfasser stellte die *m-Toluolsulfosäure*, $C_6H_4(CH_3)SO_3H$, aus dem von ihm[3]) bei der Zersetzung der p-Diazo-m-toluolsulfosäure mit Alkohol gewonnenen m-Toluolsulfonamid durch sechsstündiges Erhitzen desselben im geschlossenen Rohre auf 140° dar. Dieselbe bildet eine zähflüssige Masse, welche auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Ba \cdot H_2O$, krystallisirt in rechtwinkeligen Tafeln und ist in Wasser sehr leicht, in verdünntem Alkohol wenig, in absolutem Alkohol und Aether gar nicht löslich. Das *Bleisalz*, $[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Pb \cdot H_2O$, bildet in Wasser sehr leicht, in starkem Alkohol weniger lösliche, kleine Blättchen. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Ca \cdot 2H_2O$, ist in Wasser äufserst leicht löslich und bildet ebenfalls Blättchen. Das *Natriumsalz*, $C_6H_4(CH_3)SO_3Na \cdot H_2O$, wird in grofsen, in Wasser sehr leicht löslichen Tafeln erhalten. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_4(CH_3)SO_3K \cdot {}^1/_2H_2O$, krystallisirt in feinen, in Wasser leicht, in starkem Alkohol wenig löslichen Blättchen. Das *Silbersalz*, $C_6H_4(CH_3)SO_3Ag$, bildet in Wasser leicht, in Alkohol weniger lösliche, am Licht sich schwärzende, rechtwinkelige Tafeln, welche eine glimmerähnliche Spaltbarkeit besitzen. Das *Magnesiumsalz*,

[1]) Monit. scientif. [4] **11**, Patente, 7. — [2]) Amer. Chem. J. **19**, 183—199. — [3]) Amer. Chem. J. **19**, 163—183.

$[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Mg \cdot 10H_2O$, wird in schönen, langen, durchsichtigen, dicken Prismen gewonnen, welche anscheinend orthorhombische und hemiëdrische Structur besitzen und an der Luft schnell Wasser verlieren. Es ist in Alkohol wenig löslich. Das *Mangansalz*, $[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Mn \cdot 6H_2O$, krystallisirt in langen, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslichen Prismen. Das *Zinksalz*, $[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Zn \cdot 6H_2O$, bildet lange, feine, in Wasser und Alkohol lösliche Prismen. Das *Kupfersalz*, $[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Cu \cdot ?H_2O$, wird in hellblauen, in Wasser und gewöhnlichem Alkohol sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer, in Aether nicht löslichen Blättchen erhalten. Das durch Behandeln von m-Toluolsulfochlorid mit Anilin im Ueberschufs gewonnene *m-Toluolsulfonanilid* krystallisirt in grofsen, monoklinen, bei 96° scharf schmelzenden, in kaltem Wasser unlöslichen, in siedendem Wasser sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslichen Prismen. Das analog dargestellte *m-Toluolsulfon-o-toluid* bildet Prismen und dicke Tafeln und schmilzt bei 108°. Das *m-Toluolsulfon-p-toluid* endlich krystallisirt in kleinen, bei 106° schmelzenden Prismen.

Wt.

Arthur G. Green und André R. Wahl[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Oxydation der Nitrotoluolsulfosäure*, worin sie nachwiesen, dafs man bei der Oxydation der p-Nitrotoluolsulfosäure in alkalischer Lösung, je nach dem Grade der Oxydation und der Reactionsbedingungen entweder *Dinitrodibenzyldisulfosäure* oder *Dinitrostilbendisulfosäure* erhält. Das beste Oxydationsmittel für diese Reactionen ist unterchlorigsaures Natrium, doch kann man auch Natriumsuperoxyd, Ammoniumpersulfat, Bleisuperoxyd etc. anwenden, oder die Oxydation in alkalischer Lösung in der Anodenzelle elektrolytisch vornehmen. Die besten Bedingungen für die Bildung der Dinitrodibenzyldisulfosäure sind eine nicht zu hohe Temperatur und ein grofser Ueberschufs an Natronlauge, worin die gebildete Dinitrobenzyldisulfosäure fast unlöslich ist und dadurch vor der weiteren Oxydation geschützt wird. Für die Bildung der Dinitrostilbendisulfosäure haben sich eine höhere Temperatur und ein Ueberschufs an unterchlorigsaurem Natrium über die theoretisch nöthige Menge als beste Bedingungen ergeben. Bei weiterer Oxydation der Dinitrostilbendisulfosäure in alkalischer oder neutraler Lösung (am besten mit Kaliumpermanganat) findet eine glatte Spaltung derselben in 2 Mol. *p-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure* nach der

[1]) Ber. **30**, 3097.

Gleichung: $(NO_2)(SO_3H)C_6H_3{-}CH{=}CH{-}C_6H_3(SO_3H)(NO_2) + O_2 = 2\,C_6H_3(SO_3H)(NO_2)COH$ statt. Die Darstellung der *p-p-Dinitrodibenzyl-o-o-disulfosäure* geschieht am besten in der Weise, dafs p-nitrotoluolsulfosaures Natrium (100 g) in warmem Wasser (1 Liter) gelöst, mit 30 Proc. Aetznatron enthaltender Natronlauge (500 ccm) versetzt und unter Erwärmen auf 40 bis 50° und unter lebhaftem Rühren eine 7 Proc. actives Chlor enthaltende Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (220 ccm) langsam zufliefsen gelassen wird. Das Rühren wird fortgesetzt, bis das Reactionsgemisch auf Jodstärkepapier nur noch eine schwache Jodreaction zeigt, dasselbe dann abgekühlt, mit Wasser (2 Liter) verdünnt, und das schwer lösliche Natriumsalz abfiltrirt und mit Kochsalzlösung gewaschen. Durch Behandeln in wässeriger Lösung mit Kaliumpermanganat, so lange Entfärbung stattfindet, wird es von einer geringen Menge Dinitrostilbendisulfosäure befreit, nach dem Abfiltriren des Braunsteins das mit Kochsalz ausgesalzene Natriumsalz in siedendem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Die so gewonnene freie *p-p-Dinitrodibenzyl-o-o-disulfosäure*, $C_{14}H_{12}N_2S_2O_{10}$, ist ziemlich löslich in Wasser und krystallisirt in glimmerähnlichen Blättchen. Sie erwies sich als völlig identisch mit der von Bender[1]) erhaltenen Säure, dagegen zeigte sich die von C. Ris und C. Simon[2]) gewonnene Dinitrodibenzyldisulfosäure als nicht völlig rein, sondern mit Dinitrostilbendisulfosäure verunreinigt. Das *Natriumsalz* bildet lanzettförmige, farblose Krystalle und löst sich in 60 Thln. Wasser von 18°. Das *Ammoniumsalz* ist ebenso wie das Natriumsalz in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslich. Die *Anilin-* und *Phenylhydrazinsalze* entstehen beim Zusatz der Acetate dieser Basen zur Lösung des Natriumsalzes oder der freien Säure und bilden sehr schwer lösliche, krystallinische Niederschläge. Mit reducirenden Agentien, wie Phenylhydrazin oder Zinkstaub, giebt die in Natronlauge gelöste Säure in der Kälte keine Färbung, beim Kochen ohne Bildung eines rothen Zwischenproductes gelbe Farbstoffe. Durch weitere Oxydation mit unterchlorigsaurem Natrium in alkalischer Lösung wird sie in Dinitrostilbendisulfosäure übergeführt, im Gegensatz zu dieser von Kaliumpermanganatlösung in neutraler oder schwach alkalischer, wässeriger Lösung nicht angegriffen. Zur Darstellung der *p-p-Dinitrostilben-o-o-disulfosäure* wird am besten derart verfahren, dafs das p-nitrotoluolsulfosaure Natrium (100 g) in warmem Wasser (2 Liter) gelöst,

[1]) Ber. 28, 422. — [2]) Siehe nachstehendes Referat.

mit 30 Proc. Aetznatron enthaltender Natronlauge (200 ccm) und einer 7 Proc. actives Chlor enthaltenden Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (500 ccm) versetzt und die Mischung so lange auf 50° erwärmt wird, bis das unterchlorigsaure Natrium fast ganz verschwunden ist. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der Dinitrostilbendisulfosäure aus, welches mit Salzsäure zersetzt wird. Die so erhaltene freie *p-p-Dinitrostilben-o-o-disulfosäure*, $C_{14}H_{10}N_2S_2O_8$, krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser leicht löslichen Nadeln und ist anscheinend nicht identisch mit der von Fischer und Hepp[1]) beschriebenen Säure. Die Alkalisalze sind in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich, dagegen in Natronlauge oder Kochsalz haltigem Wasser kaum löslich. Das *Natriumsalz* bildet farblose, viereckige Blättchen und löst sich in 25.5 Thln. Wasser von 18°. Die *Anilin-* und *Phenylhydrazinsalze* sind ebenso wie die der Dinitrodibenzyldisulfosäure sehr schwer lösliche, krystallinische Niederschläge. Die reine Dinitrostilbendisulfosäure wird beim Erhitzen mit Natronlauge nur sehr langsam verändert, in Gegenwart von Reductionsmitteln werden aber sofort gelbe und orangefarbene Farbstoffe gebildet. Beim Behandeln der Dinitrostilbendisulfosäure in der Kälte mit Natronlauge und einem Reductionsmittel, wie Zinkstaub oder Phenylhydrazin, geht der Bildung der Farbstoffe die einer brillanten, safraninrothen Färbung voraus. Dieses safraninrothe Product ist mit dem bei vorsichtiger Einwirkung von Natronlauge auf p-Nitrotoluolsulfosäure entstehenden rothen Zwischenproducte wahrscheinlich identisch, beide bilden rein blaue Bleisalze. Durch Versetzen einer auf ungefähr 10° abgekühlten Lösung von dinitrostilbendisulfosaurem Natrium (20 g) in Wasser (500 ccm) mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (8,75 g) in Wasser (175 ccm) und Zersetzen des gebildeten Natriumsalzes nach dem Abfiltriren des Braunsteins mit Salzsäure erhält man die *p-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure* in fast theoretischer Ausbeute. Die Alkalisalze bilden kleine, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Mit essigsaurem Anilin verbindet sich die Säure in wässeriger Lösung unter Bildung eines gelben Niederschlages des Anilides, mit essigsaurem Phenylhydrazin giebt sie einen orangerothen Niederschlag des Hydrazons. *W.*

C. Ris u. C. Simon[2]) wiesen darauf hin, dafs die von ihnen dargestellte *p-Dinitrodibenzyldisulfosäure* resp. deren Salze mit dem von Bender[3]) als Nebenproduct aus der Mutterlauge der

[1]) JB. f. 1893, S. 1083. — [2]) Ber. **30**, 2618. — [3]) Ber. **28**, 422.

durch Einwirkung von Natronlauge auf p-Nitrotoluol-o-sulfosäure entstehenden gelben Farbstoffe erhaltenen Körper nicht ganz identisch ist. Sie erhielten das *dinitrodibenzyldisulfosaure Natrium*, $C_{14}H_{10}N_2O_{10}S_2Na$, durch Versetzen einer Lösung von p-nitrotoluolsulfosaurem Natrium (100 g) in heifsem Wasser (600 ccm) mit einer 2 Proc. unterchlorige Säure enthaltenden Lösung von Natriumhypochlorit (800 ccm) und Natronlauge (500 g) von 40° Bé., Erhitzen auf 70°, rasches Abkühlen nach wenigen Minuten auf 30° mittelst Einwerfens von Eisstücken und Umkrystallisiren des ausgefallenen Salzes aus Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen oder Nädelchen. Das in siedendem Wasser sehr leicht lösliche Salz ist in kaltem Wasser schwerer löslich als das p-nitrotoluolsulfosaure Natrium. Wird eine kalte, wässerige Lösung des Salzes mit Natronlauge versetzt und eine geringe Menge eines organischen Reductionsmittels, z. B. Phenylhydrazin oder Pyrogallol, hinzugefügt, so tritt Rothfärbung ein, während bei der p-Nitrotoluolsulfosäure unter diesen Verhältnissen keine Färbung eintritt. Die erste Krystallmutterlauge des Natriumsalzes enthält noch ein Salz, welches bei der eben angeführten Reaction zuerst eine intensiv blaue Färbung zeigt, welche allmählich in Roth übergeht. Das Natriumsalz zersetzt sich erst beim Erhitzen weit über 300° unter schwacher Verpuffung. Das *Baryumsalz*, welches auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässerigen Lösung des Natriumsalzes erhalten wird, ist krystallinisch und schwer löslich. Beim Behandeln der p-Dinitrodibenzyldisulfosäure mit sauren Reductionsmitteln erhält man die auch in siedendem Wasser fast unlösliche *Diamidodibenzyldisulfosäure*, $C_{14}H_{16}N_2S_2O_6$, welche zum Unterschiede von der Diamidostilbendisulfosäure Tetrazofarbstoffe liefert, die nur eine sehr geringe Affinität zur Pflanzenfaser besitzen. *Wt.*

Die Darstellung von *Trimethylmethandimethylbenzolsulfosäure*[1]) nach dem Franz. Pat. Nr. 257127 vom 16. Juni und 25. Sept. 1896 geschieht in der Weise, dafs man Schwefelsäure auf ein Gemisch von Dimethylbenzol, Trimethylmethan, Aethylbenzol, Dimethyläthylmethan und Terpentin einwirken läfst und das mit Anthrachinonsulfosäure gemischte Product nitrirt. *Wt.*

J. Troeger und F. Bolm. Ueber Sulfonketone der Naphtalinreihe[2]). — Die Untersuchung ist eine Erweiterung der schon von R. und W. Otto erschlossenen Reihe der Sulfonketone, die diese durch Einwirkung von sulfinsaurem Salz auf Chlorketone

[1]) Monit. scientif. [4] **11**, Patente, 85. — [2]) J. pr. Chem. [2] **55**, 398—416.

erhielten. Läfst man in wässerig-alkoholischer Lösung β-naphtalinsulfinsaures Natrium auf Chloraceton einwirken, so vollzieht sich die Reaction: $CH_3CO.CH_2Cl + C_{10}H_7SO_2Na = NaCl + CH_3.CO.CH_2.SO_2C_{10}H_7$. Die bräunliche, alkoholische Lösung wird vom Kochsalz filtrirt und das Sulfonketon in einer Ausbeute von 80 Proc. aus sehr verdünntem Alkohol oder aus Eisessig in weifsen, langgestreckten Blättchen vom Schmelzp. 130° erhalten. Das *Mono-β-naphtylsulfonaceton* ist in den organischen Lösungsmitteln, sowie in heifsem Wasser gut löslich und giebt ein *Oxim*, $CH_3C(NOH).CH_2.SO_2.C_{10}H_7$, das aus sehr verdünntem Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 178° erhalten wird. Das mit Phenylhydrazin erhaltene *Hydrazon*, $CH_3.C(N_2C_6H_5).CH_2.SO_2.C_{10}H_7$, wurde aus Eisessig in gelblichen, in organischen Mitteln gut löslichen Krystallkörnern erhalten, die bei 147° schmelzen. Das *Phenylmercaptol*, $CH_3.C(S.C_6H_5)_2CH_2.SO_2C_{10}H_7$, durch Condensation des Sulfonketons mit Thiophenol erhalten, krystallisirt aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in weifsen, büscheligen Nadeln vom Schmelzp. 100°. Es ist in den organischen Mitteln leicht, in Wasser nicht löslich. Ammoniak wirkt auf das Sulfonketon nach der Gleichung ein: $C_{10}H_7SO_2CH_2CO.CH_3 + NH_3 = N_2O + C_{10}H_7SO_2.CH_2.C(:NH).CH_3$. Das *Acetamin* bildet aus Alkohol weifse Blättchen vom Schmelzp. 124°. Läfst man auf das Sulfonketon Natriumbisulfit einwirken, so erhält man einen voluminösen Krystallbrei, die wahrscheinliche Bisulfitverbindung wird jedoch schon beim Waschen mit H_2O wieder gespalten. Ebenfalls konnte kein Cyanhydrin erhalten werden. Mit heifser Permanganatlösung wurde neben Kohlensäure und Essigsäure Naphtylsulfonsäure erhalten. Vermuthlich entsteht in erster Phase Naphtylsulfonameisensäure und Naphylsulfonessigsäure, die dann in die obigen Producte zerfallen. Ein *Monobromsulfonketon*, $C_{10}H_7SO_2.CH_2CO.CH_2Br$, wurde erhalten, als 10 g Sulfonaceton und 40 ccm Eisessig bei Wasserbadtemperatur tropfenweise mit 6,5 g Brom in 10 ccm Eisessig versetzt wurden. Das Bromid ist ein weifses Krystallpulver vom Schmelzp. 130 bis 132° und ist in Aether und Wasser unlöslich. Bei Einwirkung von 4 At. Brom wurde das *Dibromid*, $C_{10}H_7SO_2.CH_2.CO.CHBr_2$, in weifsen, radial gruppirten Nädelchen vom Schmelzp. 155 bis 157° erhalten. Durch einen Ueberschufs an Brom scheinen schliefslich 4 At. Brom einzutreten. Es gelang nicht, in dem Monobromid das Brom durch Hydroxyl oder Cyan zu ersetzen. Das Monobromid und β-naphtylsulfinsaure Natrium condensiren sich zu dem bei 200° schmelzenden Dinaphtylsulfonaceton, dessen feine weifse Nadeln nur in Essigester und Eisessig

löslich sind. Unter gewöhnlichen Verhältnissen wirken die Ketonreagentien auf das Dinaphtylsulfonketon nicht ein, es gelang schliefslich, bei 140° im Rohr ein Oxim zu erhalten, das aus Eisessig in feinkörnigen Krystallen vom Schmelzp. 116° erhalten wird und das in Wasser, Aether und Ligroin unlöslich ist. Vermischt man alkoholische Lösungen des Monobromids mit tolylsulfinsaurem Salz, so kommt man zu dem bei 185° schmelzenden β-Naphtyl-p-tolylsulfonaceton, β-$C_{10}H_7SO_2$–CH_2–CO–CH_2–SO_2.C_7H_7–p. Dieses Disulfonketon reagirt nicht mehr mit Cyankalium, Bisulfit und Thiophenol, dagegen wurde im Rohr bei Wasserbadtemperatur das Oxim vom Schmelzp. 158° erhalten, das aus verdünntem Alkohol in kleinen Prismen krystallisirt. Ebenfalls konnte durch Erhitzen im Rohr das *Phenylhydrazon* erhalten werden, das in goldgelben Nädelchen vom Schmelzp. 186° krystallisirt. Das *β-Naphtyl-p-tolylsulfonacetonamin* wurde ebenfalls im Rohr bei 100° dargestellt und bildet ein weifses Krystallmehl. Analog wurde erhalten aus dem Monobromid und Benzolsulfinsäure *β-Naphtylphenylsulfonaceton*, weifse Nadeln, Schmelzp. 144°, daraus bei gewöhnlichem Druck das *Oxim*, kurze Nädelchen, Schmelzp. 167°. Phenylhydrazin wirkt nur unter Druck ein; das gebildete *Hydrazon* besteht aus gelbweifsen Nädelchen vom Schmelzp. 175°. — Aus Thiophenolnatrium und dem Monobromid resultirt das in Blättchen krystallisirende *Thiophenyl-β-naphtylaceton*, Schmelzp. 141°. Oxydation mit mäfsig warmer Kaliumpermanganatlösung führt zum β-Naphylphenylsulfonaceton. β-Thionaphtyl-β-naphtylsulfonaceton, weifse Blättchen vom Schmelzp. 133°, wird ebenso zum Di-β-naphtylsulfonaceton oxydirt. Das *Mono-α-naphtylsulfonaceton* zeigt wenig Neigung zur Krystallisation, konnte jedoch aus Essigester-Petroläther in langen Nadeln erhalten werden, die bei 65° schmelzen. Das *Oxim* ist ein gelbbraunes Oel, das allmählich krystallinisch erstarrt. *Mr.*

H. E. Armstrong u. W. P. Wynne. Umwandlung von Chlornaphtalindisulfosäuren in Dichlornaphtalinsulfosäuren[1]). — Die Verfasser wiesen darauf hin, dafs in der Naphtalinreihe das Behandeln der Sulfochloride mit Phosphorpentachlorid als sicheres Mittel zur Bestimmung der Constitution dient. So erhält man beim zweistündigen Erhitzen von 2-Chlornaphtalin-4′:2′-disulfonchlorid mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf 175° 2:4′:2′-Trichlornaphtalin und 2:4′-Dichlornaphtalin-2′-sulfonchlorid. Die *2:4′-Dichlornaphtalin-2′-sulfosäure* giebt ein schwer

[1]) Chem. News **76**, 68—69.

lösliches *Baryumsalz*, welches mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser in mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Das ebenfalls schwer lösliche *Kaliumsalz* bildet dünne Tafeln und enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Das *Amid* der Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, bei 196° schmelzenden Nadeln. Das *Sulfonchlorid* wird aus der Benzollösung in kleinen, bei 156° schmelzenden Prismen krystallisirt erhalten und giebt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 290° 2:4'-Dichlornaphtalin. Wird 2-Chlornaphtalin-1':3'-disulfonchlorid in analoger Weise mit Phosphorpentachlorid erhitzt, so erhält man neben 2:3':1'-Trichlornaphtalin ein Gemisch von 2:1'-Dichlornaphtalin-3'-sulfonchlorid und 2:3'-Dichlornaphtalin-1'-sulfonchlorid. Die *2:1'-Dichlornaphtalin-3'-sulfosäure*, welche hier hauptsächlich entsteht, giebt ein wasserfreies, in länglichen Tafeln krystallisirendes *Kaliumsalz*. Das *Amid* der Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, bei 218° schmelzenden Nadeln. Das *Sulfonchlorid* wird aus Benzol und Petroläther in kleinen, bei 130° schmelzenden Prismen krystallisirt erhalten, es liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 290° 2:1'-Dichlornaphtalin. Die anderen α-β-Disulfonchloride verhalten sich analog, nur geht die Tendenz zuerst immer dahin, nur eins der beiden möglichen Dichlornaphtalinsulfonchloride zu bilden, zweifellos weil die Gruppe SO_2 des Radicals SO_2Cl, ebenso wie das Radical SO_3H, leichter aus der α-, als aus der β-Stellung entfernt wird. *Wt.*

H. E. Armstrong u. W. P. Wynne. Umwandlung von 1:1'-Dichlornaphtalin in 1:4'-Dichlornaphtalin durch Salzsäure. Producte der Hydrolyse der 1:1'-Dichlornaphtalin-3-sulfosäure[1]. — Die Verfasser fanden, dafs *1:1'-Dichlornaphtalin* beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 290° vollständig in das isomere *1:4'-Dichlornaphtalin* umgewandelt wird. Diese Umwandlung scheint sich nicht bei Temperaturen unter 200° zu vollziehen, sie tritt bei 250° auf und ist vollständig bei 290°. Sie geht aber nicht vor sich, wenn man 1:1'-Dichlornaphtalin für sich allein oder mit Wasser, oder mit concentrirter Phosphorsäure bis auf 300° erhitzt, dagegen vollzieht sie sich auch beim Erhitzen des 1:1'-Dichlornaphtalins mit concentrirter Schwefelsäure. Keins der isomeren Dichlornaphtaline zeigt irgend welche Tendenz, sich unter diesen Bedingungen umzuwandeln. Ein dem 1:1'-Dichlornaphtalin analoges Verhalten zeigt auch die *1:1'-Dichlornaphtalin-*

[1]) Chem. News **76**, 69—70.

3-sulfosäure. Während die isomere α-Sulfosäure sich schon bei 230° hydrolysirt und dabei nur 1:1′-Dichlornaphtalin giebt, welches hydrolytisches Agens man auch anwenden mag, wird die β-Sulfosäure dagegen nicht unter 285° hydrolysirt und giebt je nach dem verwendeten hydrolytischen Agens nicht weniger als drei Dichlornaphtaline. Die *1:1′-Dichlornaphtalin-3-sulfosäure* wird neben 1:1′:3-Trichlornaphtalin beim Erhitzen von 1-Chlornaphtalin-1′:3-disulfosäure mit Phosphorpentachlorid auf 160° erhalten. Das *Kaliumsalz* bildet krystallwasserfreie, längliche, in Wasser schwer lösliche Tafeln. Das *Amid* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kurzen, feinen, bei 197° schmelzenden Nadeln. Das Chlorid wird, aus Benzol krystallisirt, in dünnen, bei 158° schmelzenden Blättchen gewonnen, und wird durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 170° oder für sich allein auf 200 bis 230° in 1:1′:3-Trichlornaphtalin übergeführt. Bei der Hydrolyse des Kaliumsalzes der 1:1′-Dichlornaphtalin-3-sulfosäure mit verdünnten Säuren (1 proc. Schwefelsäure, 50 proc. Phosphorsäure) im geschlossenen Rohre bei 290° erhält man *1:1′-Dichlornaphtalin*, dagegen bei der Hydrolyse desselben unter gleichen Bedingungen mit 5 proc. Schwefelsäure oder 60 proc. Phosphorsäure *1:4′-Dichlornaphtalin*. Wird die Hydrolyse endlich durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure, anstatt im geschlossenen Rohre, im überhitzten Dampfstrom bewirkt, so erhält man unerwarteter Weise *1:2′-Dichlornaphtalin*. Da das 1:2′-Dichlornaphtalin sich beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure nicht verändert, ist es kein Zwischenproduct bei der Umwandlung des 1:1′-Dichlornaphtalins in 1:4′-Dichlornaphtalin. Von den Trichlornaphtalinen ist die 1:2:8-Modification die einzige, welche beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure Umwandlung erleidet. *Wt.*

L. T. C. Schey. Mono- und Dimethylamid der β-Naphtalinsulfosäure[1]). — Zur Darstellung der β-Naphtalinsulfosäure wurden 50 g Naphtalin vier Stunden lang mit 60 g concentrirter Schwefelsäure auf 170 bis 180° erhitzt, das Reactionsproduct in heifses Wasser gegossen, vom unangegriffenen Naphtalin abfiltrirt, das Filtrat mit Kalkmilch neutralisirt und das Calciumsalz der β-Naphtalinsulfosäure durch fractionirte Krystallisation von den gleichzeitig gebildeten Calciumsalzen der Disulfosäure und α-Sulfosäure getrennt. Das Calciumsalz wurde in das Natriumsalz und dieses durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das bei 76° schmelzende Sulfochlorid umgewandelt. Dasselbe (10 g) wird

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 181—183.

durch Behandeln mit Methylaminchlorhydrat (3 g) unter Zusatz der nöthigen Menge Kalilauge, um das Methylamin in Freiheit zu setzen, in das *Monomethylamid*, $C_{10}H_7SO_2NHCH_3$, übergeführt, welches eine weifse, krystallinische, bei 107° schmelzende, in kaltem Wasser, Aether und Petroläther schwer, in heifsem Wasser, absolutem Alkohol, Chloroform und Benzol leicht lösliche Masse bildet. Das in analoger Weise dargestellte *Dimethylamid*, $C_{10}H_7SO_2N(CH_3)_2$, krystallisirt in glänzenden, bei 96° schmelzenden, in kaltem Wasser nicht, in Petroläther schwer, in absolutem Alkohol leicht, in Chloroform, Aether und Benzol sehr leicht löslichen Tafeln. *Wt.*

J. Troeger u. W. Grothe[1]) berichteten über die *Darstellung der Kaliumsalze der α- und β-Naphtalinthiosulfosäure und der o-Toluolthiosulfosäure*. Sie erhielten das *Kaliumsalz der α-Naphtalinthiosulfosäure*, $C_{10}H_7SO_2SK$, durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid auf α-Naphtalinchlorid in Gestalt von schmutzig weifsen, kein Krystallwasser enthaltenden Blättchen. Das *Kaliumsalz der β-Naphtalinthiosulfosäure* wird in derselben Weise gewonnen. Das durch Einwirkung von o-Toluolsulfonchlorid auf eine alkoholische Kaliumsulfidlösung erhaltene *Kaliumsalz der o-Toluolthiosulfosäure*, $C_7H_7SO_2SK$, bildet schöne, weifse Krystalle. Läfst man aber o-Toluolsulfonchlorid auf eine concentrirte, wässerige Natriumsulfidlösung einwirken, so erhält man das *Natriumsalz* der *o-Toluolthiosulfosäure*, $C_7H_7SO_2SNa$, in Gestalt eines schmutzig grauen Krystallpulvers. *Wt.*

Read Holliday Sons, Ltd., Jos. und Jas. Turner in Huddersfield. Verfahren zur Herstellung von grauen, braunen und schwarzen Baumwollfarbstoffen[2]). Engl. Pat. Nr. 11370 vom 26. Mai 1896. — Man gewinnt Baumwollfarbstoffe durch Erhitzen von benzol- und naphtalinsulfosauren Salzen oder ihren Homologen, wie auch sulfonirten Nitrosohydroxybenzol- oder -naphtalinderivaten und ihren Homologen, Diamidonaphtalin, und deren Sulfosäuren mit Schwefel oder Schwefelnatrium. Der Schmelze können gleichzeitig Phenole, Naphtole, deren Nitro-, Nitroso-, Amido-, Amidohydroxy- oder Dihydroxyderivate, ferner Amido-, Amidohydroxy- oder Dihydroxyderivate von Nitro- oder Nitrosophenolen oder -naphtolen, oder endlich die Sulfosäuren der genannten Stoffe zugesetzt werden. *Sd.*

[1]) J. pr. Chem. [2] **56**, 470. — [2]) Chem. Ind. **21**, 581.

Aminoderivate.

Wassilij Solonina. Ueber die Trennung der primären, secundären und tertiären Amine nach O. Hinsberg's Verfahren[1]). — Der Verfasser zeigt, dafs bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf primäre Amine neben alkalilöslichen noch alkaliunlösliche Verbindungen entstehen, die durch Einwirkung zweier Moleküle Sulfochlorid auf ein Molekül Amin zu Stande kommen; bei Anwendung der Hinsberg'schen Trennungsmethode der Basen durch Benzolsulfochlorid (Ber. 23, 2963) ist daher ein Ueberschufs an diesem Reagens zu vermeiden, und der in Alkali unlösliche Theil des Reactionsproductes auf Anwesenheit von Derivaten primärer Basen zu prüfen. Folgende in Alkali unlösliche Abkömmlinge primärer Amine werden vom Verfasser beschrieben. Dibenzolsulfonbenzylamid — aus Benzylamin und überschüssigem Benzolsulfochlorid oder aus Benzolsulfobenzylamid und Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung — vom Schmelzp. 136°, löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkali, zerfällt mit Chlorwasserstoffsäure bei 160 bis 180° in Benzylamin und Benzolsulfosäure; Benzoylbenzolsulfonbenzylamin — aus Benzoylchlorid und Benzolsulfonbenzylamin in alkalischer Lösung, Schmelzp. 70 bis 71°, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkali; Benzolsulfonisobutylamid (Schmelzp. 53°) liefert mit Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,50) das in Wasser und Alkali unlösliche Benzolsulfonisobutylnitramid (Schmelzp. 62°), mit Benzoylchlorid das Benzoylbenzolsulfonisobutylamid (Schmelzp. 113 bis 114°), welches in Wasser und Alkali gleichfalls unlöslich ist. Mit Isoamylamin wurden dargestellt: das Benzolsulfonisoamylamid — als dickes, farbloses, in Alkali lösliches Oel, und dessen zwei alkaliunlösliche Derivate: Benzolsulfonisoamylnitramid (Schmelzp. 46,5°) und Dibenzolsulfonisoamylamid (Schmelzp. 71,5°). *Br.*

W. Hentschel. Ueber die Einwirkung von Chlorstickstoff auf Anilin, Methyl- und Dimethylanilin[2]). — W. Hentschel liefs Chlorstickstoff in 5- bis 10 proc. Benzollösung (vgl. Ber. **30**, 2642) auf benzolisches Anilin wirken und erhielt hierbei glatt das bei 78° schmelzende symmetrische Trichloranilin. Wird die Reaction unterbrochen und das Product vor Beendigung mit Wasser ge-

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 404—410; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 848. — [2]) Ber. **30**, 2645—2649.

kocht, so entsteht Anilinschwarz. Das anfangs als Zwischenproduct erwartete Diazoamidobenzol konnte nicht nachgewiesen werden. Aus Methylanilin entsteht analog das bisher unbekannte symmetrische Trichlormethylanilin vom Schmelzp. 28,5° und Siedep. 256°, sein salzsaures Salz kann mit Chromsäure zu salzsaurem, symmetrischem Trichloranilin oxydirt werden. Als Nebenproduct bei der Darstellung entsteht ein nicht untersuchter Farbstoff. Aus Dimethylanilin entsteht ein in der Kälte indifferenter Körper von der Formel $C_{24}H_{11}N_2Cl_{19}$, Schmelzp. 117°. Derselbe spaltet beim trockenen Erhitzen eine 5 Mol. entsprechende Menge von HCl ab. Die Substanz scheint dann noch zu einem Körper $C_{24}H_6N_2Cl_{14}$ resp. $C_{24}H_{20}N_2$ (Tetraphenylhydrazin?) in Beziehung zu stehen.

Mg.

D. Tombeck[1]) berichtete über einige *Verbindungen von Metallsalzen mit organischen Basen*. Er erhielt durch Behandeln einer 25 proc. Chlorzinklösung mit Anilin die *Verbindung* $ZnCl_2.(C_6H_5NH_2)_2$ in sehr kleinen, prismatischen Nadeln, und ebenso aus Cadmiumchlorid und Anilin die *Verbindung* $CdCl_2.(C_6H_5NH_2)_2$ in Form eines asbestartigen Körpers. Beide Verbindungen sind in Wasser wenig, in der Hitze etwas mehr als in der Kälte löslich, werden durch den Sauerstoff der Luft verändert und durch Hitze zersetzt. Die Zersetzung beginnt bei einer Temperatur von 100°; als Rückstand hinterbleibt Chlorzink resp. Cadmiumchlorid. Mit Zink- und Cadmiumbromid giebt Anilin die *Verbindungen* $ZnBr_2.(C_6H_5NH_2)_2$ und $CdBr_2.(C_6H_5NH_2)_2$, von denen die erstere in kleinen, an der Luft sich verändernden Krystallen, die letztere in fast centimeterlangen, farblosen, an der Luft sich bräunenden Nadeln erhalten wird. Mit Zink- und Cadmiumjodid endlich liefert Anilin die *Verbindungen* $ZnJ_2.(C_6H_5NH_2)_2$ und $CdJ_2.(C_6H_5NH_2)_2$, von denen die erstere in grofsen, fast undurchsichtigen, leicht bräunlich gefärbten Prismen, die letztere in sehr langen, sehr dünnen, farblosen, über 150° sich zersetzenden Nadeln krystallisirt. Die Löslichkeit dieser beiden Verbindungen in Wasser nimmt mit der Wärme rasch zu. Analoge Verbindungen erhält man beim Behandeln von Kupferchlorid, Magnesiumchlorid u. s. w. mit Anilin in alkoholischer Lösung und ebenso verbinden sich auch die höheren Homologen des Anilins, die Toluidine, Xylidine u. s. w. mit verschiedenen Haloidsalzen, insbesondere mit den Zink- und Cadmiumhaloidsalzen. So giebt Cadmiumjodid mit o-Toluidin die Verbindung $CdJ_2.(C_7H_9N)_2$, welche sehr feine

[1]) Compt. rend. **124**, 961.

Nadeln bildet. Endlich geben auch die Pyridinbasen und die Ammoniakderivate der fetten Reihe ebenfalls Verbindungen dieser Art. *Wt.*

D. Tombeck. Ueber Verbindungen von Metallsalzen mit den Homologen des Anilins und ihren Isomeren[1]). — Wird eine mit einem Fünftel ihres Volumens Wasser vermischte alkoholische Lösung von Zinkchlorid zu einer alkoholischen Lösung von *o-Toluidin* gegeben, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag, der bei erhöhter Temperatur vollkommen löslich ist. Bei Abkühlung erstarrt die Flüssigkeit zu einer verfilzten, krystallinischen Masse, welche beim Pressen zwischen Fliefspapier sehr feine Nadeln der Verbindung $(C_7H_9N)_2ZnCl_2$ liefert. Unter ähnlichen Bedingungen geben $ZnBr_2$ und ZnJ_2 Nädelchen von der Zusammensetzung $(C_7H_9N)_2ZnBr_2$ und $(C_7H_9N)_2ZnJ_2$. Die weifsen Krystalle färben sich schnell an der Luft und verlieren Toluidin schon bei geringer Erhöhung der Temperatur. Cadmium giebt die Verbindungen gleicher Art: $(C_7H_9N)_2CdCl_2$, $(C_7H_9N)_2CdBr_2$, $(C_7H_9N)_2CdJ_2$. — Ebenso wie Anilin mit Kupferchlorid die Verbindung $(C_6H_7N)_2CuCl_2$ liefert[2]), giebt Toluidin mit Kupferchlorid, -bromid und -jodid(?) analoge, an der Luft äufserst leicht veränderliche Verbindungen. — In gleicher Weise werden mit *Xylidin* und Zinkchlorid Krystalle der Zusammensetzung $(C_8H_{11}N)_2ZnCl_2$ erhalten, welche der analogen Verbindung des Toluidins sehr ähnlich sind. Krystallinische Körper derselben Art entstehen mit $CdCl_2$, sowie mit den Bromiden und Jodiden von Zink und Cadmium. Diese Verbindungen bilden sich unter merklicher Wärmeentwickelung und besitzen eine gewisse Beständigkeit. — Das dem Anilin isomere *Picolin* liefert mit den Chloriden, Bromiden und Jodiden mehrerer Metalle Verbindungen, welche der Formel $(C_6H_7N)_2MR_2$ entsprechen. Die beim Mischen der alkoholischen Lösungen entstehenden amorphen Niederschläge sind nur theilweise bei erhöhter Temperatur löslich. Aus dem Filtrat setzen sich bei langsamer Verdunstung nach einigen Tagen voluminöse Krystalle ab. Die mit $ZnCl_2$ und CdJ_2 erhaltenen können eine Kantenlänge von mehreren Millimetern erreichen. Sie sind farblos und doppelbrechend. — *Lutidin*, isomer mit Toluidin, und *Collidin*, isomer mit Xylidin, liefern ebenfalls gut krystallisirende Verbindungen, welche sich indessen nicht sofort, sondern mitunter erst nach mehreren Wochen aus ihren alkoholischen Lösungen absetzen. Alle diese Körper sind

[1]) Compt. rend. **124**, 1531—1534; vgl. daselbst **74**, 961. — [2]) Destrem, JB. f. 1878, S. 459.

wenig in Wasser löslich, sie verlieren ihren basischen Bestandtheil bereits bei gewöhnlicher, schnell bei erhöhter Temperatur. Die Tension der Dämpfe, welche sie entlassen, kann sichtbar gemacht werden, wenn man die Krystalle auf lauwarmes Wasser bringt; diese machen alsdann drehende Bewegungen, wie dieses vom Campher bekannt ist. *Hr.*

H. Goldschmidt u. Curt Wachs. Ueber Anilidbildung[1]). — Die Untersuchung über die Umlagerung der Diazoamidokörper hatte zu der Ansicht geführt, dafs in der Lösung eines Anilinsalzes in Anilin Spaltung in die Componenten stattfände und dann der ionisirte Theil der freien Säure die Umlagerung bewirke. Ist diese Auffassung richtig, so besteht zwischen einer Lösung von Essigsäure in Anilin und Essigsäure in Alkohol kein Unterschied, und es steht zu erwarten, dafs die Veresterung und die Anilidbildung von denselben Gesetzen abhängen. Es mufs demnach für die Anilidbildung ebenso wie für die Veresterung die Beziehung gelten, dafs in einer verdünnten Lösung der anilidbildenden Säure in der Base eine bimolekulare Reaction verläuft, deren Geschwindigkeit mit der Säureconcentration wächst. Die Gegenwart einer starken, zur Anilidbildung unfähigen Säure macht den Reactionsverlauf zu einem monomolekularen und unabhängig von der Concentration der anildbildenden Säure. In diesem Falle wächst die Geschwindigkeit mit der Concentration des Katalysators. In dem System Anilin + Essigsäure fand in der That eine um so schnellere Anilidbildung statt, je stärker die Concentration der Essigsäure war. Bei der Berechnung der Ordnung (n) der Reaction nach der van 't Hoff'schen Gleichung:

$$n = log\left(\frac{dC_1}{dt} : \frac{dC_2}{dt}\right) : log\,(C_1 : C_2)$$

ergab sich $n = 2{,}08$. Die von Noyes aufgestellte Gleichung:

$$n = 1 + \frac{log\,(t_1 : t_2)}{log\,(C_1 : C_2)}$$

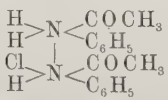
ergab $n = 1{,}96$. Demnach ist die Anilidbildung wirklich bimolekular. Die von Donnan bezweifelte Autokatalyse bei der Esterbildung hält Verfasser auch im vorliegenden Fall aufrecht. Die nach der Gleichung der bimolekularen Reactionen berechnete Constante sinkt in den concentrirten Lösungen stärker als in den verdünnten, was Verfasser zum Theil auf die im ersten Fall vermehrte Wasserbildung zurückführen zu müssen glaubt. Das

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **24**, 353—365.

System Anilin-Propionsäure und o-Toluidin-Essigsäure zeigte analoge Erscheinung, nur geht die Bildung langsamer vor sich. Zusatz von Pikrinsäure, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff beschleunigen die Reaction, die dann monomolekular verläuft. Das Wasser übt hierbei dieselbe Rolle wie in obigem Beispiele. Zum Schlufs weist Verfasser noch darauf hin, dafs zwischen der Lösung eines Anilinsalzes in Anilin und der Lösung eines krystallwasserhaltigen Salzes in Wasser, insofern man annimmt, dafs in der wässerigen Lösung kein Krystallwasser gebunden ist, vollkommene Analogie besteht. *Mr.*

J. Carry Fell in London. Herstellung von Acetanilid und von Acettoluidin[1]). Engl. Pat. Nr. 6220 vom 9. März 1897. — Man läfst zur Gewinnung der Acetverbindungen verdünnte Essigsäure (33 bis 50 Proc. Essigsäure enthaltend) oder sogar rohen Holzessig unter Druck zwischen 150 bis 160° auf Anilin oder Toluidine einwirken. *Sd.*

H. L. Wheeler, Bayard Barnes and J. H. Pratt. On the Halogen Addition-Products of the Anilides [Third Paper][2]). — Die Anilide vermögen Additionsproducte mit Brom oder Jod nur bei Gegenwart von Halogenwasserstoff zu bilden. Diese Additionsproducte sind daher Perhalide und man nahm an, dafs dieselben Abkömmlinge von substituirten Ammoniumsalzen und dem Cäsium- und Ammoniumperhalid vollkommen analog seien. Krystallographische Messungen zeigten nun, dafs das Ammoniumtrijodid vollkommen analog ist den Perhaliden der Alkalimetalle, dafs aber die Perhalide der Anilide mit diesen Salzen keinerlei Analogie zeigen. Alle Perhalide der Anilide enthalten 2 Mol. Anilid auf 1 Mol. Halogenwasserstoff, sie bilden also 2 : 1 Salze, daneben 1 : 1 Salze. Die isomeren Imidoester dagegen bilden 1 : 2 Salze. Da nun Formanilid 2 : 1 Salze giebt, so ist anzunehmen, dafs es die normale Structur der Anilide hat. Von den in Frage kommenden Constitutionsformeln hält Verfasser die nachfolgende für die wahrscheinliche:



Von den Bromiden der Alkalimetalle giebt nur Cäsiumbromid ein Perhalid mit Jod, $CsBrJ_2$, die Hydrobromide der Anilide dagegen vereinigen sich leicht mit Jod. In trockenem Zustande sind die jodhaltigen Perhalide ziemlich beständig. Ammoniumtrijodid,

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 559. — [2]) Amer. Chem. J. **19**, 672—682.

$NH_4J.J_2$, bildet rhombische Krystalle, die denen der Trijodide der Alkalimetalle isomorph sind: $a:b:c = 0{,}6950:1:1{,}1415$. Das Jodhydrochlorid des Acetanilids, $(C_6H_5NHCOCH_3)_2HClJ_2$, entsteht, wenn man 2:1 oder 1:2 Salz und Jod in heifsem Eisessig löst: dunkelblaue Nadeln, die leicht Jod verlieren. Das Jodhydrobromid, $(C_6H_5NHCOCH_3)_2HBrJ_2$, bildet dunkelrothe, trikline Prismen. Sättigt man die Lösung des Anilids in Essigäther mit Jodwasserstoff, so entsteht nur das 2:1 Hydrojodid, das das Jodhydrojodid, $(C_6H_5NHCOCH_3)_2HJ.J_2$, bildet: grofse monokline Krystalle. Von p-Bromacetanilid sind folgende Verbindungen hergestellt: $(C_6H_4BrNHCOCH_3)_2HClJ_2$, dunkelviolette Nadeln: $(C_6H_4BrNHCOCH_3)_2HBrJ_2$, rothe Prismen: $(C_6H_4BrNHCOCH_3)_2HJJ_2$, dunkelrothe, trikline Krystalle, und $(C_6H_4BrNHCOCH_3)_2HJJ_4$, tiefrothe, monokline Zwillinge. Aus Methyl-m-nitracetanilid entsteht direct nur 1:1 Hydrobromid. Dasselbe bildet farblose Nadeln und giebt mit Brom das Bromhydrobromid, $(C_6H_4NO_2NCH_3COCH_3)_2HBrBr_2$, dunkelgelbe, dicke Prismen. Das Jodhydrobromid, $(C_6H_4NO_2NCH_3COCH_3)_2HBrJ_4$, besteht aus mikroskopischen, schwarzen Nadeln, deren Pulver dunkel flaschengrün ist. Leitet man Chlorwasserstoff in eine Lösung von Formanilid in trockenem Benzol, so entsteht ein Gemisch von 2:1 und 1:1 Salzen. Das 2:1 Hydrochlorid, $(C_6H_5NHCHO)_2HCl$, ist hygroskopisch und zersetzlich. Ebenso verhält sich das 2:1 Hydrojodid, das sich aus Benzol in Nadeln abscheidet. Das 1:1 Hydrojodid ist beständiger; aus Essigäther erhält man es körnig-krystallinisch. — Die Salze des Formanilids und des p-Formtoluids zersetzen sich beim Erwärmen der Eisessiglösung; Perhalide waren deshalb nicht zu erhalten. Das m-Nitroacetanilid giebt aus Chloroformlösung mit Salzsäure das 2:1 Hydrochlorid. Es gelang nicht, Salze des Methylacetanilids, Diphenylbenzamids, Diäthylbenzamids, Methylbenzanilids und des Benzamids aus Chloroform oder Essigäther zu bilden. Aus Essigäther fällen Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff 1:1 Salze des p-Formtoluids, und aus Benzol fällt Jodwasserstoff das 1:1 Salz des Benzamids. *Bru.*

J. Elliott Gilpin. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin und seine Salze[1]). — Verfasser erhielt beim sechs- bis achtstündigen Erhitzen molekularer Mengen Phosphorpentachlorid und Anilinchlorhydrat *Trichlorphosphanil*, $PCl_3(NC_6H_5)$, als weifse Masse, die durch Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und die anderen Lösungsmittel zersetzt wird und sich auch beim Sublimiren theil-

[1]) Amer. Chem. J. **19**, 352—363.

weise zersetzt. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in Anilin, Salzsäure und Phosphorsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter Bildung von Sulfanilsäure zersetzt. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin wurde *Chlorphostetranilid*, $PCl(NHC_6H_5)_4$, erhalten, welches aus absolutem Alkohol in monoklinen Krystallen mit gut ausgebildeter Basis und Grundprisma krystallisirt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Aether, Aceton, Ligroin und Amylalkohol und in Aethylalkohol auch nur schwer löslich. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Chlorphostetranilid nach der Gleichung: $PCl(NHC_6H_5)_4 + 4H_2SO_4 = P(OH)(NHC_6H_4SO_3H)_4 + 3H_2O + HCl$ zersetzt. Das gebildete Product stellt octaëdrische Krystalle dar, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und besitzt saure Eigenschaften. Die drei Toluidine geben beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid dem Chlorphostetranilid analoge Verbindungen. *Wt.*

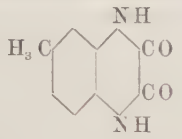
St. von Niementowski. Ueber die Einwirkung der Ester auf aromatische Amine[1]). — Während, wie schon Hjelt[2]) angiebt, durch Einwirkung von Anilin auf Säureester neben Alkohol das entsprechende Säureamid entsteht, bilden sich bei Verwendung salzsauren Anilins alkylirte Aniline neben wenig Diäthylanilin. Besondere Vortheile bietet diese Alkylirungsmethode nicht. *Mg.*

Richard Meyer. Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper. II.[3]). — Die früheren Untersuchungen[4]) sind fortgesetzt und auf Amidoderivate der Naphtalinreihe ausgedehnt worden (vgl. nachstehende Referate). Die früheren Versuche hatten gezeigt: Bei der Einwirkung von Oxaläther geben Monamine symmetrisch substituirte Oxamide; m- und p-Diamine geben die Aethylester substituirter Oxaminsäuren, o-Diamine aber geben Verbindungen, welche durch die Anwesenheit eines Sechsringes charakterisirt sind. Verbindungen der letzteren Art hatte bereits Hinsberg[5]) aus o-Diaminen und Oxalsäure, Bladin[6]) aus den Cyanadditionsproducten der o-Diamine gewonnen. Die Identität dieser Körper wurde nachgewiesen durch Vergleichung des nach Hinsberg aus 1-3-4-Toluylendiamin und Oxalsäure mit dem mittelst Oxalesters dargestellten *Dioxytoluchinoxalin* (I.), welche gleichen Schmelzpunkt (346 bis 347° unter Zersetzung), gleiche

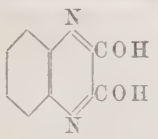
---

[1]) Ber. 30, 3071—3073. — [2]) JB. f. 1887, S. 1535. — [3]) Ber. 30, 768—770. — [4]) JB. f. 1896, S. 1130. — [5]) JB. f. 1887, S. 1057 ff. — [6]) JB. f. 1884, S. 671; f. 1885, S. 585.

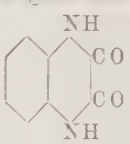
Löslichkeit in Wasser und übereinstimmenden bitteren Geschmack zeigten. Zwischen den tautomeren Formeln (II. und III.) der Dioxychinoxaline kann eine Entscheidung nicht getroffen werden:



I.

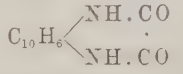


II.



III. *Hr.*

Richard Meyer u. Wilh. Müller. Ueber die Einwirkungsproducte von Oxaläther auf aromatische Amidokörper. III. u. IV.[1]). — Durch Einwirkung von Oxalester auf α-Naphtylamin in alkoholischer Lösung erhielt Ballo[2]) das Naphtylaminsalz der α-Naphtyloxaminsäure, in Abwesenheit von Alkohol dagegen neben dem Aethylester der α-Naphtyloxaminsäure eine in Alkohol schwer lösliche Substanz, die nicht näher untersucht wurde. Diese stellt das *α-Dinaphtyloxamid* dar, welches aus Eisessig in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 234° krystallisirt, in Natronlauge löslich ist und durch Säuren aus dieser Lösung wieder abgeschieden wird. — Von den analogen Verbindungen des β-Naphtylamins ist das *β-Dinaphtyloxamid* von Bischoff und Hausdörfer[3]) durch Erhitzen von β-Naphtylamin und Oxalsäure, sowie von Nordenskjöld[4]) durch Kochen von Cyan-β-Naphtylamin mit Eisessig erhalten worden. Es krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 276°. *β-Naphtyloxaminsäureester* krystallisirt aus kochendem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen, welche bei 119,5° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich sind. Der Ester wird durch Natronlauge leicht verseift zu *β-Naphtyloxaminsäure*. Diese krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, glänzenden, farblosen Nadeln, ist in Alkohol und Benzol leicht löslich und schmilzt bei 190° unter Gasentwickelung. *β-Naphtyloxamid*, aus dem Oxaminsäureester mit wässerigem Ammoniak zu erhalten, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 248°. — *1-2-Naphtylenoxamid*:

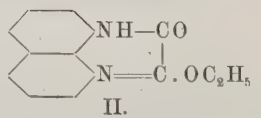


entsteht durch drei- bis vierstündiges Kochen von Oxalester mit 1-2-Naphtylendiamin, ist in den gewöhnlichen Mitteln kaum

---

[1]) Ber. **30**, 770—779. — [2]) Ber. **6**, 247. — [3]) Ber. **25**, 3267. — [4]) Beilstein's Handb. d. organ. Chem., 3. Aufl., II, S. 620.

löslich, bildet aus kochendem Eisessig kleine, gelbliche Nadeln, schmilzt nicht bei 300°, löst sich in verdünnter Natronlauge und wird durch Säuren aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällt. — *1-4-Naphtylendioxaminsäureäthylester*, $C_{10}H_6(NH.CO.COOC_2H_5)_2$, entsteht nur bei Anwendung sehr reiner Base, bildet aus Alkohol farblose, silberglänzende Nadeln vom Schmelzp. 203°, wird aufserordentlich leicht verseift und liefert mit Ammoniak das *1-4-Naphtylendioxamid*, $C_{10}H_6(NH.CO.CO.NH_2)_2$, welches in den üblichen Mitteln sehr schwer löslich ist und bei 300° nicht schmilzt. — *1-5-Naphtylendiamin* wurde dargestellt, indem je 4 g 1-5-Dinitronaphtalin mit 32 g Zinnchlorür in 40 ccm rauchender Salzsäure in einem Gefäfse von mindestens 300 ccm Inhalt vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Nach kurzer Anwärmung wurde vom Wasserbade genommen, worauf die Reaction von selbst stürmisch verlief. Nach dem Erkalten schied sich das Hydrochlorid des Naphtylendiamins in gelblichen Krystallen aus, deren Lösung auf Zusatz von Natronlauge die freie Base als weifsen, flockigen Niederschlag fallen läfst, welcher aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt wurde. — *1-5-Naphtylendioxaminsäureäthylester*, $C_{10}H_6(NHCO.COOC_2H_5)_2$, ist in Alkohol erheblich schwerer löslich als der isomere 1-4-Ester und krystallisirt daraus in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 206 bis 208°. Der in Wasser suspendirte Ester wird von Natronlauge zunächst gelöst, alsbald aber scheidet sich das sehr schwer lösliche Natriumsalz der *1-5-Naphtylendioxaminsäure* aus. Die freie Säure schmilzt bei 235° unter Aufschäumen. Ammoniak führt den Ester in *1-5-Naphtylendioxamin*, $C_{10}H_6(NH.CO.CO.NH_2)_2$, über, haarfeine Nadeln aus kochendem Alkohol, welche bei 300° nicht schmelzen. — Ganz abweichend von den bisher untersuchten Monaminen und Diaminen verhält sich das 1-8-Naphtylendiamin gegen Oxalester. Als Reactionsproduct wird ein *rother* Körper erhalten, welcher bereits von de Aguiar[1]) dargestellt worden ist und als ein Derivat des Aethylnaphtalins (Formel I.) aufgefafst worden ist. Dieser Substanz kommt jedoch die Constitutionsformel II. zu, wie sich aus dem Folgenden ergiebt:

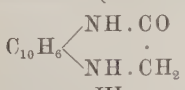


I. II.

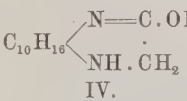
— *1-8-Naphtylendiamin* wurde unter genauerer Präcision der von de Aguiar gegebenen Vorschrift auf folgendem Wege dargestellt.

[1]) Ber. 7, 306.

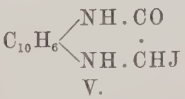
Je 2 g 1-8-Dinitronaphtalin werden mit 20 g Jodphosphor gut verrieben und die Mischung mit 16 ccm Wasser rasch in ein Becherglas von 300 bis 400 ccm Inhalt gespült. Die nach einer bis zwei Minuten von selbst beginnende oder durch gelindes Erwärmen eingeleitete Reaction verläuft unter heftigem Aufbrausen. Man fügt 24 ccm Wasser hinzu und kocht auf. Nach dem Abfiltriren der noch heifsen Flüssigkeit von wenig Ungelöstem krystallisirt beim Erkalten das Hydrojodid der Diaminbase in grofsen, fast farblosen Prismen aus. Die durch Natronlauge abgeschiedene Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 66,5° schmelzenden Nädelchen. Ausbeute 65 bis 70 Proc. der Theorie. — Kocht man 1 Thl. des Diamins mit 10 Thln. Oxalester einige Stunden am Rückflufskühler, so bildet sich neben etwas oxalsaurem 1-8-Naphtylendiamin (gelbliche Nadeln aus Wasser, welche bei 271° unter Zersetzung schmelzen) der rothe Körper $C_{14}H_{12}N_2O_2$, löslich in Chloroform, Alkohol, Essigsäure, Benzol, unlöslich in Wasser (entgegen der Angabe de Aguiar's). Er bildet zinnoberrothe, feine Nadeln aus Chloroform, zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, löst sich in verdünnter Mineralsäure mit rother Farbe, wird aus seiner Lösung durch Natronlauge in Form eines hellen, bald dunkelbraun werdenden Niederschlages gefällt; Oxydationsmittel erzeugen einen violettbraunen Körper. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in der Wärme werden gelbliche Blättchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 221° erhalten. Die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2O$ charakterisirt diesen Körper als *Oxydihydronaphtochinoxalin* (III. bezw. IV.). Durch die Zeisel'sche Methode (Destillation des Körpers mit der 20fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127°) wurde quantitativ die Anwesenheit *einer* Aethoxylgruppe in dem rothen Körper nachgewiesen. Bei dieser Bestimmung schieden sich im Destillationsrückstande schwarze, glänzende Nadeln ohne bestimmten Schmelzpunkt aus, deren Jodgehalt einem *jodirten Oxyhydronaphtochinoxalin* (V. bezw. VI.) entsprach:



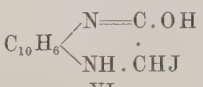
III.



IV.



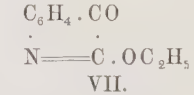
V.



VI.

Der rothe Körper de Aguiar's ist demnach als *Monoäthyläther* eines *Dioxynaphtochinoxalins* (II.) aufzufassen. Seine Färbung

wird verständlich, wenn man ihn mit dem Aether des Isatins (VII.) vergleicht, wonach er als Aether eines Isatins der Naphtalinreihe erscheint, in dessen Stickstoffring aber noch ein zweites Stickstoffatom eingetreten ist. Der Körper könnte deshalb *Naphtisatazinäthyläther* benannt werden:



VII. *Hr.*

C. A. Bischoff. Studie über Verkettungen. XXI. Die Nitroaniline [1]). — Bei der Untersuchung der Umsetzungsreaction zwischen den Nitroanilinen und α-Bromfettsäureester wurden folgende neue Verbindungen erhalten: *o-Nitroanilino-α-propionsäureester*, $NO_2 . C_6H_4 . NH . CH(CH_3) . COOC_2H_5$, bildet orangegelbe Nadeln, die bei 142,5° schmelzen. *o-Nitroanilinophenylessigester*, $NO_2 . C_6H_4 . NH . CH(C_6H_5) . COOC_2H_5$, krystallisirt aus Ligroin in orangegelben Prismen vom Schmelzp. 69 bis 69,5°. *m-Nitroanilino-α-propionsäureester* stellt kleine gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 203° dar. *m-Nitroanilinophenylessigsäureester* wurde in Form hellgelber Tafeln, die bei 83 bis 84° schmelzen, erhalten. *p-Nitroanilino-α-propionsäureester* schmilzt bei 86 bis 87° und giebt beim Verseifen die entsprechende *Säure*, die aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser sich in goldgelben Tafeln abscheidet und wasserfrei bei 147° schmilzt. Aus α-Bromisobuttersäureester wird eine bei 74° schmelzende Verbindung erhalten, die, nach Analogie der sonstigen Verkettungen, als *p-Anilino-β-isobuttersäureester*, $NO_2 . C_6H_4 . NH . CH_2 . CH(CH_3) . COOC_2H_5$, angesehen werden mufs. Der *p-Nitroanilinophenylessigester* schmilzt bei 120 bis 120,5°. *Ht.*

M. C. Schuyten. Ueber Nitrosoaniline [2]). — Verfasser hat versucht, ob es möglich ist, Nitrosoanilin direct zu bilden und hat zu diesem Zweck während einer Stunde einen langsamen Strom von Stickoxyd durch eine alkoholische Anilinlösung geleitet. Es bilden sich bei dieser Reaction jedoch nur Nitroaniline, wahrscheinlich nach folgender Gleichung: $2C_6H_5 . NH_2 + 5NO = 2C_6H_4 . NO_2 . NH_2 + H_2O + N_3$. *Hr.*

Francis E. Francis. Die Dinitrosamine des Aethylenanilins, die Aethylentoluidine und ihre Derivate [3]). — Wie O. Fischer und E. Hepp gezeigt haben, gehen die aromatischen Nitrosamine beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure in p-Nitrosoderivate

---

[1]) Ber. **30**, 2764—2768. — [2]) Chemikerzeit. **21**, 24. — [3]) Chem. Soc. J. **71**, 422—428.

über. Um zu prüfen, ob ähnliche Platzänderungen der substituirenden Nitrosogruppe auch bei den Dinitrosaminen stattfinden, wurde von Aethylenanilin und den Aethylentoluidinen ausgegangen. Die Nitrosogruppe tritt in normaler Weise in die p-Stellung bei o- oder m-Substitutionsproducten, ist jedoch die p-Stellung durch eine Methylgruppe besetzt, so wird sie einfach eliminirt. Die erhaltenen Dinitrosoderivate werden leicht zu den entsprechenden Diaminen reducirt, welche Salze mit 4 Mol. HCl bilden, leicht durch salpetrige Säure zersetzt werden und charakteristische Färbungen mit Eisenchlorid geben. Sie reagiren nicht mit Ketonen, geben aber mit Aldehyden (1 Mol. Base auf 2 Mol. Aldehyd) Condensationsproducte. — Das Dinitrosamin des Aethylenanilins, $C_2H_4[N(NO)C_6H_5]_2$, wird durch Behandeln mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht Eisessig, dem man $^1/_2$ Vol. concentrirte Salzsäure zugefügt hat, bei 60° in *salzsaures p-Dinitrosoäthylenanilin*, $NO.C_6H_4.NH.C_2H_4.NH.C_6H_4.NO$, 2HCl, übergeführt. Dieses bildet ein gelblich-braunes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches mikrokrystallinisches Pulver, wenig löslich in Alkohol und heifser Essigsäure, unlöslich in Aether und Benzol. Die freie Base ist ein orangebraunes, wenig lösliches Pulver. Durch Reduction mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung entsteht aus dem p-Dinitrosoäthylenanilin *Aethylendiphenylen-p-tetramin*, $C_2H_4[NH.C_6H_4.NH_2]_2$, welches in glänzenden Tafeln krystallisirt, bei 150° schmilzt, nur wenig von den üblichen Lösungsmitteln aufgenommen wird und bei der Oxydation mit Kaliumdichromat Chinon in guter Ausbeute liefert. Das *Hydrochlorid*, $C_2H_4[NH.C_6H_4.NH_2]_2.4HCl$, bildet glänzende Tafeln, ist sehr löslich in Wasser, aber unlöslich in Salzsäure, giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung und wird durch Kaliumnitrit selbst bei 0° schnell zersetzt. Wird die Lösung des Hydrochlorids in heifse, concentrirte Lösung von Zinnchlorür gebracht, so erscheinen beim Abkühlen charakteristische, glänzende Prismen des Zinndoppelsalzes. *Aethylentetracetyldiphenylen-p-tetramin*, $(C_2H_3O)NH.C_6H_4.N(C_2H_3O).C_2H_4.N(C_2H_3O).C_6H_4.NH(C_2H_3O)$, entsteht durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid als graues, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 290°, löslich in verdünnten Säuren, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen von Aethylendiphenylen-p-tetramin mit Benzaldehyd entsteht *Aethylendibenzylidendiphenylen-p-tetramin*, $C_2H_4[NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_5]_2$, hellgelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 226 bis 227°, leicht löslich in Chloroform, wenig in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether und Wasser, wird beim Erwärmen mit Salzsäure in die Base und

Benzaldehyd gespalten. Durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf die Base erhält man *Aethylendisalicylidendiphenylen-p-tetramin*, $C_2H_4[NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH]_2$, welches aus Nitrobenzol in kleinen orangegelben Tafeln vom Schmelzp. 224° krystallisirt. Es ist nur wenig löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Aether und Wasser und wird durch verdünnte Salzsäure leicht gespalten. — Durch Behandeln des Aethylen-o-toluidins in eiskalter Lösung mit Natriumnitrit unter Zugabe von Salzsäure wird *Aethyl-o-toluidindinitrosamin*, $C_2H_4[N(NO).C_6H_4.CH_3]_2$, als langsam erstarrendes Oel erhalten. Aus verdünntem Aceton scheidet es sich als krystallinische, blafsgelbe Masse aus, welche zwischen 94 und 95° schmilzt und leicht löslich ist in allen organischen Mitteln. Das Dinitrosamin wird durch Behandeln mit Eisessig und Salzsäure übergeführt in das *salzsaure Aethylen-p-dinitroso-o-toluidin*, $C_2H_4[NH.C_6H_3.(CH_3).NO]_2.2HCl$, grüngelbes, krystallinisches Pulver, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol, wird beim Trocknen dunkel. Durch Reduction mit Zinnchlorür in concentrirt salzsaurer Lösung entsteht aus diesem Körper das *Hydrochlorid* des *Aethylen-di-o-toluylen-p-tetramins*, $C_2H_4[NH.C_6H_3.(CH_3)NH_2]_2.4HCl$, welches kleine, glänzende, äufserst leicht in Wasser lösliche Nadeln bildet, deren wässerige Lösung an der Luft schnell blau wird, mit Eisenchlorid eine blutrothe, mit Kaliumnitrit unter Zersetzung ebenfalls eine rothe Färbung giebt. Die freie Base ist ein langsam erstarrendes Oel, löslich in Wasser, Aether und Alkohol. Mit Benzaldehyd giebt die Base *Aethylendibenzylidendi-o-toluylen-p-tetramin*, $C_2H_4[NH.C_6H_3.(CH_3).N:CH.C_6H_5]_2$, breite, gelbe Platten vom Schmelzp. 175 bis 176°, sehr löslich in Chloroform, wenig in Aether oder Alkohol, wird durch verdünnte Säuren gespalten. — *Aethylen-m-toluidin*, $C_2H_4[NH.C_6H_4.CH_3]_2$, wurde dargestellt durch Erhitzen von m-Toluidin mit gepulvertem Natriumcarbonat und Aethylenbromid auf 150°. Bei dieser Reaction bildet sich viel *n-Di-m-tolylpiperazin*:

$$CH_3.C_6H_4.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4.CH_3,$$

welches durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol von dem zugleich entstandenen Aethylen-m-toluidin getrennt werden kann. Die tertiäre Base krystallisirt aus heifsem Alkohol in dünnen Tafeln vom Schmelzp. 126°, ist sehr löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Wird die erwärmte alkoholische Mutterlauge der tertiären Base mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure vermischt, so scheiden sich beim Abkühlen farblose

Nadeln des *Hydrochlorids* des *Aethylen-m-toluidins* ab, welche bei 126° schmelzen, in concentrirter Salzsäure unlöslich sind und durch warmes Wasser Zersetzung erleiden. Die nur schwierig in reinem Zustande zu erhaltende freie Base krystallisirt in dünnen Tafeln vom Schmelzp. 58,5° und ist leicht löslich in den üblichen Mitteln. Das *Dinitrosamin* des *Aethylen-m-toluidins*, $C_2H_4[N(NO)C_6H_4.CH_3]_2$, krystallisirt in röthlichgelben Tafeln, schmilzt bei 112° und ist sehr löslich in heifsem, beinahe unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Das auf demselben Wege wie das entsprechende o-Toluidinderivat erhaltene *Aethylendi-m-toluylen-p-tetramin*, $C_2H_4[NH.C_6H_3(CH_3).NH_2]$, bildet kleine Tafeln vom Schmelzp. 143°, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und heifsem Benzol, beinahe unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, giebt mit Eisenchlorid eine carminrothe, mit Kaliumnitrit unter Zersetzung eine dunkelrothe Färbung. — Das *Dinitrosamin* des *Aethylen-p-toluidins*, $C_2H_4[N(NO).C_6H_4.CH_3]_2$, bildet eine hellgelbe, krystallinische Masse, schmilzt bei 183° und ist unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Behandeln mit einer Mischung von Eisessig und Salzsäure findet die Umlagerung in die p-Nitroverbindung nicht statt, da die p-Stellung zum Stickstoff durch die Methylgruppe besetzt ist. Es entsteht salzsaures Aethylen-p-toluidin. Das letztere bildet sich gleichfalls bei dem Versuch, das Dinitrosamin in die entsprechende Hydrazinverbindung überzuführen. *Hr.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXV. Das Monomethylanilin[1]). — Es wurde die Umsetzung zwischen Bromfettsäureestern und Bromfettsäurebromiden mit Methylanilin untersucht. In analysenreinem Zustande wurden dargestellt: *Methylanilinopropionsäureester*, $C_6H_5.N(CH_3).CH(CH_3).CO_2C_2H_5$, welcher bei 260 bis 265° siedet, und *Methylanilinophenylessigsäureester*, der aus Ligroin in Stäbchen oder Nädelchen vom Schmelzp. 72° krystallisirt, sowie folgende Anilide: *α-Brompropionylmethylanilid*, $C_6H_5.N(CH_3).CO.CHBr.CH_3$ (Schmelzp. 46°), *α-Brombutyrylmethylanilid* (dickes Oel) und *α-Bromisobutyrylmethylanilid* (Schmelzp. 44°). *Ht.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXVI. Das Aethylanilin[2]). — Bei der Umsetzung zwischen Aethylanilin und Bromfettsäureester wurden erhalten: *Aethylanilinopropionsäureester*, $C_6H_5.N(C_2H_5).CH(CH_3).CO_2C_2H_5$, vom Siedep. 268 bis 270°; *Aethylanilinobuttersäureester* (Siedep. 273 bis 276°) und *Aethyl-*

[1]) Ber. 30, 3174—3178. — [2]) Daselbst, S. 3178—3180.

anilinophenylessigsäureester, welcher bei 39° schmilzt. Mit den Bromiden der Fettsäuren reagirt Aethylanilin unter Bildung der entsprechenden Bromfettsäureäthylanilide. *Brompropionyläthylanilin*, $C_6H_5.N(C_2H_5).CO.CHBr.CH_3$. *α-Brombutyryläthylanilid* und *α-Bromisovalerylanilid* sind Oele. Das *α-Bromisobutyrylanilid* bildet grofse, glänzende Krystalle, welche bei 80 bis 80,5° schmelzen. *Ht.*

Roland Scholl und Escales. Ueber die salzsauren Salze des Monomethyl- und Dimethylanilins[1]). — Verfasser haben folgende Salze des Monomethyl- und Dimethylanilins im krystallisirten Zustande dargestellt:

$$C_6H_5N\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}HCl,$$

$$C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}HCl;\ \text{Schmelzp. 85 bis 86°},$$

$$C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}2HCl;\ \text{Schmelzp. 60 bis 70°}.$$

Das salzsaure Dimethylanilin ist in Aether unlöslich. Feuchtigkeit mufs bei der Darstellung sorgfältig fern gehalten werden. *Mg.*

Ludwig Knorr. Notiz über die Addition von Jodmethyl an Nitrosodimethylanilin[2]). — Eine Lösung von 5 Thln. Nitrosodimethylanilin in 120 Thln. thiophenfreiem Benzol wurde mit 15 Thln. Jodmethyl vermischt. Nach vier Wochen wurde das dunkelgrün gefärbte, in quantitativer Menge entstandene *Additionsproduct*, $C_8H_{10}N_2O.JCH_3$, abfiltrirt. Es schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 125° zu einer zähflüssigen Masse, die sich von 160° ab unter Abspaltung von Jodmethyl zersetzt. Die Verbindung ist in Wasser schwer löslich mit braunrother Farbe. Die Lösung reagirt neutral und giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber. Mit Silberoxyd gewinnt man eine alkalisch reagirende Lösung der Ammoniumbase. Durch kochende Natronlauge wird das Additionsproduct zerlegt unter Bildung von Nitrosophenol und Dimethylamin. Die gleichen Spaltungsproducte werden aus dem Nitrosodimethylanilin durch Natronlauge erhalten. Es darf deshalb angenommen werden, dafs aus dem Additionsproducte zunächst das Nitrosodimethylanilin regenerirt wird:

I. $C_8H_{10}N_2O.JCH_3 + NaOH = NaJ + CH_3OH + C_8H_{10}N_2O$

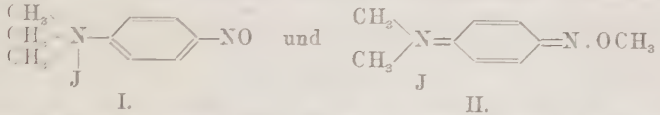
II. $C_8H_{10}N_2O + H_2O = NH(CH_3)_2 + C_6H_5NO_2$.

In der ersten Reactionsphase verhält sich das quaternäre Jodid des Nitrosodimethylanilins also vollkommen analog den Pseudo-

---

[1]) Ber. 30, 3134—3137. — [2]) Daselbst, S. 933—936.

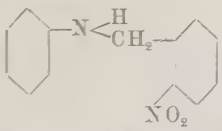
methylaten des Antipyrins und Methylchinaldons. Von den beiden für das Additionsproduct in Betracht kommenden Formeln:



I. II.

erklärt nur die Formel II. das Verhalten gegen Natronlauge. Eine Verbindung von der Formel I. würde gegen Natronlauge beständig sein oder für den Fall der Zersetzung Trimethylamin abspalten müssen. Schon von Ehrlich und Kohn[1]) wurde für das von ihnen entdeckte Additionsproduct des Benzoylchlorids und Nitrosodimethylanilins die der Formel II. entsprechende Constitution in Betracht gezogen. *Hr.*

Darstellung von o- und p-Nitrobenzylanilin und deren Homologen. Engl. Pat. Nr. 22041[2]). — Die Farbwerke Höchst wollen o- und p-Nitrobenzylanilin fabriciren, indem das Chlorirungsproduct des betreffenden Nitrotoluols mit Anilin direct erhitzt wird. Die entstehenden Basen



z. B. liefern durch Oxydation die Anilide der entsprechenden Nitrobenzaldehyde, resp. diese selbst durch Spaltung der Anilide mit Säuren. *Mg.*

Ch. Cloëz. Ueber das Nitrosomethyldiphenylamin[3]). — Die nach der Theorie mögliche Dinitrosoverbindung des Methyldiphenylamins konnte nicht erhalten werden. Es bildete sich stets nur das Mononitrosoderivat und dieses in guter Ausbeute nur, wenn in Gegenwart concentrirter Salzsäure unter energischer Abkühlung der Lösungen, so dafs die Temperatur — 5° nicht überstieg, gearbeitet wurde. Das *Hydrochlorid* des *Nitrosomethyldiphenylamins* scheidet sich krystallinisch ab. Es zersetzt sich nach kurzer Zeit, ist aber in Lösung beständig und liefert mit Dimethyl-m-amidophenol einen blauen Farbstoff. Die *freie Base* fällt in Gestalt grün gefärbter Flocken, wenn man die Lösung des Hydrochlorids bei niederer Temperatur mit Natriumcarbonat versetzt, während bei höherer Temperatur ein schwarz gefärbtes Oel sich bildet.

---

[1]) JB. f. 1893, S. 1099. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 10. — [3]) Compt. rend. 124, 898—901.

welches erst nach einiger Zeit erstarrt. Aus Methylalkohol scheidet sich die Base in glänzenden, grünen, bei 44° schmelzenden, sehr beständigen Blättchen ab. 2 Thle. Nitrosomethyldiphenylamin liefern mit 3 Thln. Gallussäure ein in Soda lösliches Product, welches Wolle und Seide blauviolett, ähnlich dem Gallocyanin, färbt. — Die *Sulfosäure* des *Methyldiphenylamins* bildet sich leicht beim Behandeln der Base mit gewöhnlicher Schwefelsäure. Ihr *Natriumsalz*, $CH_3 . C_6H_5 . N . C_6H_4SO_3Na$, ist löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in kleinen, aus mikroskopischen Nadeln gebildeten Körnern, die sich nach einiger Zeit an der Luft blau färben. Die freie Sulfosäure konnte nicht rein erhalten werden. Bei Einwirkung der berechneten Menge Salzsäure auf ein äquimolekulares Gemenge von Natriumsalz und Natriumnitrit entsteht eine *Nitrosoverbindung*, welche mit Gallussäure ein sehr blaues, gut auf Wolle ziehendes Violett, mit Dimethyl-m-amidophenol ein Blau liefert, welches mit dem durch Sulfonirung des oben beschriebenen blauen Farbstoffes erhaltenen Product identisch ist. *Hr.*

C. Schall. Notiz über Pentaphenylbiguanid [1]). — Das von W. Markwald beschriebene Pentaphenyldiguanid, $C_6H_5N[C(NHC_6H_5)(NC_6H_5)]_2$, Schmelzp. 160°, tritt auch bei Entschwefelung des Thiocarbanilids auf. Schall hat diese Substanz seit langer Zeit durch Zusammenschmelzen von α-Carbodiphenylimid mit symmetrischem Triphenylguanidin erhalten. *Wr.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XIV. Das Anilin und die Bromfettsäuren [2]). — Unter den erhaltenen Reactionsproducten werden folgende beschrieben: *α-Anilinobuttersäureäthylester*, $C_6H_5 . NH . CH(C_2H_5) . CO_2C_2H_5$, bisher nur als Oel bekannt, bildet Krystalle, die bei 26° schmelzen. *α-Anilinoisovaleriansäureester* ist ein farbloses Oel, das bei 275 bis 280° siedet, und giebt beim Verseifen die *α-Anilinoisovaleriansäure*, $C_6H_5 . NH . CH(C_3H_7) . CO_2H$, vom Schmelzp. 137 bis 138°. *Phenylanilinoessigsäureäthylester*, $C_6H_5 . NH . CH(C_6H_5) . CO_2C_2H_5$, schmilzt bei 85°. Bei der Umsetzung zwischen Anilin und Bromessigsäureäthylester entsteht in geringer Menge *Anilinodiessigsäureäthylester*, $C_6H_5 . N(CH_2 . CO_2C_2H_5)_2$, welcher in der unter 15 mm Druck bei 195 bis 200° siedenden Fraction vorhanden ist. *Ht.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XV. Das Anilin und die Bromfettsäureamide [3]). — Das Bromacetamid, welches

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 55, 416. — [2]) Ber. 30, 2303—2310. — [3]) Daselbst, S. 2310—2315.

vortheilhaft durch Einleiten von Ammoniak in eine Benzollösung des Bromacetylbromids dargestellt wird, reagirt mit Anilin unter Bildung des früher [1]) beschriebenen *Phenyliminodiessigsäureamids*. *α-Brompropionsäureamid*, $CH_3.CHBr.CO.NH_2$, in analoger Weise wie das Bromacetamid erhalten, löst sich leicht in warmem Aether und Chloroform und schmilzt bei 123°. Mit Anilin liefert es das früher bekannte *α-Anilinopropionsäureanilid* [2]) (Schmelzp. 125°). *α-Brombuttersäureamid*, $C_2H_5.CHBr.CO.NH_2$, in Aether und Wasser leicht löslich, schmilzt bei 112° und giebt mit Anilin *α-Anilinobuttersäureamid* [3]). *α-Bromisobuttersäureamid*, $(CH_3)_2CBr.CO.NH_2$ (Schmelzp. 148°), liefert mit Anilin ein *Anilinoisobuttersäureamid*, das bei 136° schmilzt und identisch mit dem von Tiemann [4]) aus Anilinoisobuttersäurenitril erhaltenen Amid zu sein scheint, weshalb Verfasser es als die *β*-Verbindung, $C_6H_5.NH.CH_2.CH(CH_3).CO.NH_2$, ansieht. *Ht.*

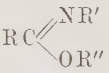
C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XVI. Die Bildung von Säureaniliden [5]). — Durch Einwirkung von Anilin auf Bromfettsäureanilide wurden folgende Verbindungen dargestellt. *Anilinoessigsäureanilid* (Schmelzp. 111°) und *α-Anilinopropionsäureanilid* (Schmelzp. 126 bis 127°) sind früher bekannt. *α-Anilinobuttersäureanilid*, $C_6H_5.NH.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 91 bis 92°. Beim Erhitzen von *α*-Brombuttersäureanilid mit Anilin (2 Mol.) entstand nicht das *α*-, sondern das *β-Anilinoisobuttersäureanilid*, $C_6H_5.NH.CH_2.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_5$, welches bei 180° schmilzt. Das *α-Anilinoisovaleriansäureanilid*, $C_6H_5.NH.CH(CO.NH.C_6H_5).CH(CH_3)_2$, kann aus verdünntem Alkohol krystallisirt werden und schmilzt bei 105 bis 106°. Bei Einwirkung alkoholischen Kalis geht es in *α-Oxyisovaleriansäureanilid*, $C_6H_5.NH.CO.CH(OH).CH(CH_3)_2$, vom Schmelzp. 133° über. *Ht.*

H. L. Wheeler and P. T. Walden. On the Action of Acid Chlorides on the Imido Esters and Isoanilides, and on the Structure of Silver Salts of the Anilides [6]). — Comstock und Kleeberg (JB. f. 1890, S. 962, 963) haben gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf die Silbersalze von Aniliden Isoanilide oder substituirte Imidoäther entstehen, dafs also diese Silbersalze das Metall an Sauerstoff gebunden haben. Wheeler und Boltwood (JB. f. 1896, S. 1094) dagegen erhielten bei der

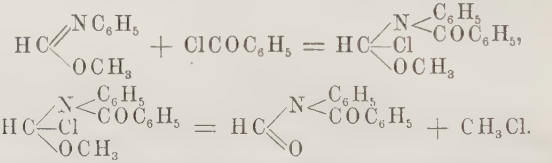
---

[1]) JB. f. 1889, S. 1087. — [2]) JB. f. 1889, S. 1084. — [3]) Ber. **25**, 2036. — [4]) JB. f. 1882, S. 833. — [5]) Ber. **30**, 2315—2322. — [6]) Amer. Chem. J. **19**, 129—139.

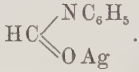
Behandlung der Silbersalze mit Säurechloriden Diacidanilide. Hiernach müfsten jene Salze das Metall an Stickstoff gebunden haben, vorausgesetzt, dafs nur ein Austausch des Metalls gegen Säureradical stattfindet. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Einwirkung von Säurechloriden auf die Isoanilide, denen die Atompruppirung



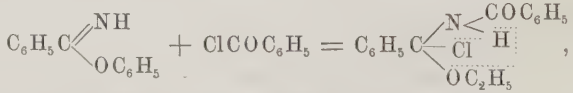
zukommt, studirt. Hierbei entstanden Diacidanilide, die durch Alkalien unter Bildung der Monoacidanilide der höheren Säuregruppe gespalten werden. Die Diacidanilide enthalten daher beide Säuregruppen am Stickstoff. Ihre Bildung ist nur durch die Annahme eines intermediär entstehenden Additionsproductes zu erklären:



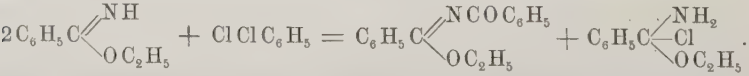
Analog erfolgt die Reaction der Säurechloride auf die Silbersalze der Anilide, denen danach die Structur zukommt:



Nicht substituirte Imidoester reagiren genau wie die substituirten, nur tritt HCl wegen der gröfseren Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff aus:



der freiwerdende Chlorwasserstoff verbindet sich mit dem überschüssigen Imidoäther, so dafs die Reaction folgendermafsen verläuft:



Beide Säuregruppen sind demnach an Stickstoff gebunden, und es ist unwahrscheinlich, dafs dem Dibenzamid die Structur

zukommt. Die Einwirkung von Jod oder Brom auf Imidoester ist analog der Einwirkung von Säurechlorid:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!=NH\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} + J_2 = C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N\!<\!\begin{matrix}J\\H\end{matrix}\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} = C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!=NJ\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} + HJ;$$

$$HJ + C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!=NH\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} = C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown J\!-\!OCH_3\end{matrix}$$

Experimenteller Theil: Formylacetanilid,

$$C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}CHO\\ COCH_3\end{matrix}$$

entsteht, wenn man Phenylformimidoäthylester in einem Gemisch von Aether und Ligroin löst und mit Acetylchlorid zusammenbringt; Schmelzp. 56 bis 57°, Siedep. (bei 23 mm Druck) 157 bis 158°. Die so erhaltene Verbindung ist identisch mit dem Formylacetanilid, das aus Silberformanilid und Acetylchlorid entsteht. Formylbenzanilid:

$$C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}CHO\\ COC_6H_5\end{matrix},$$

Nadeln, Schmelzp. 112°, entsteht aus Phenylformimidoäthylester und Benzoylchlorid; durch Aetznatron wird dasselbe in Benzanilid übergeführt. — Formylbenzolsulfonanilid:

$$C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}CHO\\ SO_2C_6H_5\end{matrix},$$

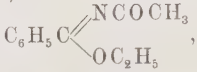
Schmelzp. 148 bis 149°, entsteht durch Behandlung von Phenylformimidoäthylester mit Benzolsulfochlorid bei 38 bis 43°. Beim Kochen mit 10 proc. Natronlauge wird Ameisensäure abgespalten unter Bildung von Benzolsulfonanilid vom Schmelzp. 110°. — Formylbenz-o-toluid:

$$CH_3.C_6H_4N\!<\!\begin{matrix}CHO\\ COC_6H_5\end{matrix},$$

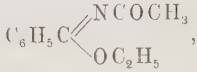
farblose Tafeln, die bei 91° schmelzen; entsteht aus o-Tolylformimidomethylester und Benzoylchlorid bei 80°, giebt mit Alkali Benz-o-toluid. — Formylbenz-p-toluid entsteht in analoger Weise, Schmelzp. 102°. Dasselbe ist identisch mit der früher aus Quecksilberform-p-toluid und Benzoylchlorid erhaltenen Verbindung, giebt, mit Alkali oder mit verdünntem Alkohol erhitzt, Benz-p-toluid. Läfst man ein Gemisch von 2 Mol. Benzimidoäthylester und 1 Mol. Benzoylchlorid in ätherischer Lösung zwölf Stunden stehen, so scheiden sich weifse Nadeln von salzsaurem Benzimidoäthylester aus. Aus dem Filtrat erhält man beim Eindampfen farblose Krystalle von Benzoylimidoäthylbenzoat:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!=NCOC_6H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix},$$

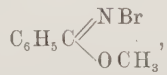
Schmelzp. 65°. Die Verbindung ist gegen Alkali in der Kälte beständig; durch Säuren wird sie leicht in Dibenzamid verwandelt. Acetylimidomethylbenzoat,



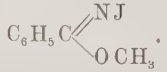
aus Benzimidomethylester und Acetylchlorid; Flüssigkeit, die bei 139° siedet (bei 15 mm Druck). Mit Alkohol und Schwefelsäure entsteht leicht das Acetylbenzamid, Schmelzp. 120°. — Acetylimidoäthylbenzoat,



Flüssigkeit, Siedep. 151° (bei 17 mm Druck), entsteht aus Benzimidoäthylester und Acetylchlorid; mit verdünnter Schwefelsäure wird Acetbenzamid gebildet. — Beim Behandeln von Benzimidomethylester mit Brom entsteht Bromimidomethylbenzoat,



hellgelbes Oel von angenehmem Geruch, das mit concentrirtem Ammoniak unter Stickstoffentwickelung, mit verdünnter Salzsäure unter Entwickelung von Brom reagirt. Jod wirkt auf Benzimidomethylester sehr langsam ein, durch mehrtägiges Erwärmen erhält man eine kleine Menge Krystalle, Schmelzp. 222 bis 228° (wahrscheinlich Triphenyltricyanid), und ein gelbes Oel, das Jodimidomethylbenzoat,

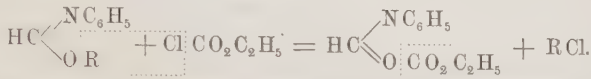


Diese Verbindung ist auch im Vacuum nicht zu destilliren; concentrirtes Ammoniak und verdünnte Salpetersäure scheiden aus derselben Jod aus. *Bru.*

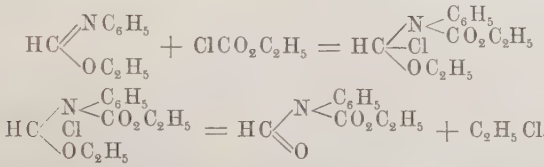
H. L. Wheeler and H. F. Metcalf. On the Action of Chlorcarbonic Ethyl Ester on Formanilide [1]). — Freer und Shermann (Amer. Chem. J. **18**, 579) erhielten bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Formanilid ein Oel, das sie für Aethylisoformanilid ansahen. Jene Verbindung ist bereits früher von Comstock und Clapp (Amer. Chem. J. **13**, 527) erhalten, jedoch mit ganz anderen Eigenschaften als das von Freer und Shermann erhaltene Product, das ein Gemisch von Formylphenylurethan, Phenylurethan und unverändertem Formanilid darstellt.

[1]) Amer. Chem. J. **19**, 217—227.

Bei einer genauen Prüfung erhielten Verfasser als Endproduct bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Formanilid: Diphenylformamidinhydrochlorid, Formylphenylurethan, Phenylurethan, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Chloräthyl. Die Reaction verläuft zunächst ebenso wie bei der Einwirkung von Silberformanilid auf Chlorkohlensäureester:



Das unbeständige Isodiacidanilid spaltet sofort Kohlendioxyd ab, und das entstehende Phenylimidoäthylformat reagirt mit Chlorkohlensäureester unter Bildung von Formylphenylurethan und Aethylchlorid:



Nach Wallach (JB. f. 1882, S. 507) entsteht das Diphenylformamidinhydrochlorid durch die Einwirkung von Salzsäure auf Formanilid: $2\,C_6H_5NHCHO + HCl = C_{13}H_{12}N_2.HCl + CO + H_2O$. Hierdurch wird auch bei der obigen Reaction das Auftreten von Kohlenoxyd erklärt. Das Phenylurethan entsteht aus dem Formylphenylurethan, denn alle Diacidanilide spalten bei der Behandlung mit Säuren das niedere Säureradical ab. Die Entstehung dieser Producte läfst sich auch erklären, wenn man für das Formanilid nicht die Imidostructur, also die einer Phenylimidoameisensäure, $C_6H_5N{:}CHOH$, annimmt, sondern die eines wirklichen Anilids der Formel $HCON(C_6H_5)H$. Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester würde dieser an den Stickstoff addirt werden, der hierbei von dem dreiwerthigen Zustande in den fünfwerthigen überginge. Jedoch spricht die Analogie der Reaction des Formanilids mit der seines Silbersalzes für die Imidoformel. — Formylphenylurethan,

$$C_6H_5N{<}\begin{matrix}CHO\\CO_2C_2H_5\end{matrix},$$

konnte aus dem Reactionsproduct von Chlorkohlensäureester auf Formanilid nicht isolirt werden. Leicht erhält man dasselbe dagegen durch Behandeln von Aethylisoformanilid mit einem geringen Ueberschufs von Chlorkohlensäureester, Siedep. 149 bis 151°. Durch Kochen mit Alkalien entsteht Phenylurethan, durch Be-

handeln mit Phenylhydrazin α-Formylphenylhydrazin, Schmelzp. 140°. Die letztere Reaction dient als Beweis, dafs beide Säurereste an Stickstoff gebunden sind. *Bru.*

H. L. Wheeler, T. E. Smith and C. H. Warren. On Diacyl Anilides [1]). — Verfasser hat eine Reihe von Diacylverbindungen hergestellt und diese in ihren krystallographischen Eigenschaften verglichen mit dem betreffenden Formylderivat. Es zeigte sich, dafs beispielweise Acetyl- und Propionylbenzolsulfanilid wohl grofse krystallographische Verwandtschaft unter einander, aber nicht mit Formylbenzolsulfanilid zeigen. — Formylbenzolsulfanilid,

$$C_6H_5N{<}^{CHO}_{SO_2C_6H_5},$$

entsteht durch Einwirkung von Phenylformimidoäthylester auf Benzolsulfochlorid; rhombische Säulen, $a:b:c = 0{,}6711:1:1{,}0993$. Acetylbenzolsulfanilid,

$$C_6H_5N{<}^{COCH_3}_{SO_2C_6H_5},$$

wird, ebenso wie die folgenden Diacylanilide, dargestellt durch Einwirkung des Natriumsalzes des Sulfanilids auf Säureanhydrid in trockenem Benzol. Aus verdünnter Lösung erhält man grofse, monokline, hemimorphe Tafeln, aus concentrirter Lösung dünne Nadeln, Schmelzp. 116,5°; $a:b:c = 1{,}225:1:1{,}4138$; $\beta = 64{,}56$. Propionylbenzolsulfanilid,

$$C_6H_5N{<}^{COCH_2CH_3}_{SO_2C_6H_5},$$

Schmelzp. 115°. Die Krystalle sind ebenfalls monoklin hemimorph und zeigen Pyroelektricität; $a:b:c = 1{,}170:1:1{,}390$; $\beta = 65°\ 2'$. n-Butyrylbenzolsulfanilid,

$$C_6H_5N{<}^{COCH_2CH_2CH_3}_{SO_2C_6H_5},$$

Schmelzp. 89 bis 90° aus Alkohol; Prismen. Benzoylbenzolsulfanilid,

$$C_6H_5N{<}^{COC_6H_5}_{SO_2C_6H_5},$$

monokline Krystalle, Schmelzp. 114 bis 115°; $a:b:c = 0{,}8373:1:1{,}175$; $\beta = 55°\ 4'$. Benzolsulf-α-naphtalid, $C_{10}H_7NHSO_2C_6H_5$, wurde nach der Schotten-Baumann'schen Reaction erhalten. Schmelzp. 168 bis 169°. Benzoylbenzolsulf-α-naphtalid,

$$C_{10}H_7N{<}^{COC_6H_5}_{SO_2C_6H_5}.$$

Nach dem Kochen mit absolutem Alkohol und dem Waschen mit Natronlauge wurde die Substanz aus einer Mischung von Benzol

[1]) Amer. Chem. J. **19**, 757—766.

und Ligroin umkrystallisirt. Man erhält so winzige Krystalle, Schmelzp. 193 bis 194°. Benzolsulf-β-naphtalid, $C_{10}H_7NHSO_2C_6H_5$, längliche Platten oder flache Prismen aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 97°. Benzoylbenzolsulf-β-naphtalid,

$$C_{10}H_7N\begin{matrix}COC_6H_5\\SO_2C_6H_5\end{matrix};$$

feine, kleine Nadeln; Schmelzp. 161 bis 162°. Formanilid, C_6H_5NHCHO. Die zur Messung benutzten Krystalle wurden erhalten durch langsames Verdunsten einer Lösung des Anilids in einer Mischung von Aether und Ligroin. Man erhält auf die Weise orthorhombische, monokline Krystalle; $a:b:c = 0{,}848:1:2{,}067$. *Bru.*

G. Young. Notiz über die Bildung von Diacetanilid [1]). — Verfasser wies darauf hin, dafs die Einführung der zweiten Acetylgruppe in das Acetanilid viel leichter gelingt, als man gewöhnlich annimmt. Schon beim halbstündigen Kochen von Acetanilid mit dem doppelten bis dreifachen Gewicht an Essigsäureanhydrid werden über 75 Proc. desselben in *Diacetanilid* übergeführt, welches auf folgende Weise aus dem Producte in völlig reinem Zustande erhalten wird. Nach dem Abkühlen wird das Product mit Benzol und einer Sodalösung geschüttelt und die so erhaltene Benzollösung nach dem Trocknen über Chlorcalcium so weit als möglich auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird mit Petroläther behandelt, das unveränderte Acetanilid abfiltrirt, und das Filtrat eingedunstet. Der Rückstand erstarrt zu einer krystallinischen, bei 37 bis 38° schmelzenden Masse. Ein nochmaliges Extrahiren derselben mit Petroläther und Verdunsten der Lösung genügt, um das *Diacetanilid*, $C_6H_5N(COCH_3)_2$, in völlig reinem Zustande, bei 38° scharf schmelzend, zu gewinnen. *Wt.*

E. Lambling. Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige alkylirte Oxysäuren [2]). — Die von A. Haller [3]) studirte Reaction des Phenylisocyanates auf verschiedene Säuren hat der Verfasser auf einige Säuren der Formel $CH_2(OR).CO_2H$ und $R.CH(OR).CO_2H$ ausgedehnt in der Absicht, die entsprechenden Anhydride zu erhalten, für deren Darstellung man noch kein allgemeines Verfahren kennt. Methoxylessigsäure, $CH_3O.CH_2.CO_2H$. Die angewandte Säure ging unter 45 bis 55 mm Druck zwischen 126 und 130° über, unter gewöhnlichem Druck bei 203 bis 204°. Mit Phenylisocyanat erwärmt sie sich unter Entwickelung von Kohlensäure, die Reaction wird durch Erhitzen auf 130° zu Ende geführt. Als Haupt-

[1]) Chem. News **76**, 77—78. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 356—362. — [3]) JB. f. 1892, S. 1154; f. 1893, S. 764.

product der Einwirkung wurde *Methoxylacetanilid*, $CH_3CO.CH_2CO.NHC_6H_5$, erhalten, welches im gereinigten Zustande farblose Nadeln bildet, bei 58° schmilzt und löslich ist in warmem Wasser, sowie in Alkohol, Aether, Chloroform und warmem Petroläther. Es kann auch durch Einwirkung von Methoxylessigsäure auf Anilin bei 150° erhalten werden. In geringer Menge war in dem Reactionsproduct, sowie auch bei den im Folgenden beschriebenen Reactionen Diphenylharnstoff nachzuweisen. — Das Product der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aethoxylessigsäure (welche bei 205 bis 208° und unter 40 mm Druck bei 128 bis 130° überging) gab an eine Mischung von Aether und Petroläther ein selbst bei — 18° nicht erstarrendes Oel ab, welches unter 35 mm Druck zum gröfsten Theile bei 185° überging und die Zusammensetzung des *Aethoxylacetanilids* besafs. Es ist identisch mit dem Product, welches man beim Erhitzen der Säure mit Anilin auf 150° erhält. — Beim Erhitzen von Phenoxylessigsäure mit Phenylisocyanat bis auf 110° erhält man eine wachsartige Masse, aus deren Lösung in siedendem Alkohol beim Erkalten sich schöne Nadeln von mehr als 1 cm Länge ausscheiden. Diese schmelzen bei 99° und besitzen Zusammensetzung und Eigenschaften des von Fritsche[1]) beschriebenen *Phenoxylacetanilids*. — Thymoxylessigsäure, $C_{10}H_{13}O.CH_2.CO_2H$, vom Schmelzp. 145°, reagirt mit Phenylisocyanat schon bei 40°, aber erst bei 90° tritt lebhafte Kohlensäureentwickelung ein. Das Product der Reaction, *Thymoxylacetanilid*, krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 81°, welche in Wasser unlöslich, dagegen in heifsem Alkohol, Aether und Petroläther löslich sind. Der beschriebene Körper entsteht auch durch directe Einwirkung der Säure auf Anilin bei 150°. — Eugenoxylessigsäure, $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)O.CH_2.CO_2H$, zeigt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol den Schmelzp. 94°, während derselbe von Saarbach[2]) zu 80 bis 81° und von Gafsmann[3]) zu 75° bestimmt wurde. Phenylisocyanat wirkt auf die Säure schon in der Kälte ein, die Reaction wird durch Erwärmen auf 100° zu Ende geführt. Es entsteht eine gelbliche Masse von Butterconsistenz, aus welcher kleine prismatische, etwas gelbliche Krystalle von *Eugenoxylacetanilid* erhalten werden können. Sie schmelzen bei 54° und werden auch bei directer Einwirkung der Säure auf Anilin bei höherer Temperatur erhalten. — α-Phenoxylpropionsäure, $CH_3.CH(OC_6H_5).CO_2H$, vom Schmelzp. 112 bis

[1]) J. pr. Chem. [2] **20**, 269. — [2]) Daselbst [2] **21**, 158. — [3]) Compt. rend. 17. février 1896.

113° ergab bei der Reaction *α-Phenoxylpropionanilid* vom Schmelzp. 117°, welches auch aus der Säure und Anilin dargestellt werden kann. Benzoylmilchsäure, $CH_3 . CH(O . OC_7H_5)CO_2H$, vom Schmelzp. 112°, wurde mit Phenylisocyanat auf 120 bis 125° erhitzt. Als Reactionsproduct wurde isolirt das *Benzoylacetanilid*, welches aus siedendem Alkohol schöne, farblose Nadeln vom Schmelzp. 153° bildet und mit dem durch directe Einwirkung der Säure auf Anilin erhaltenen Producte identificirt wurde. Es ergiebt sich also, dafs unter den angewandten Bedingungen die Reaction nicht bei der Bildung der Säureanhydride anhält, sondern gleich bis zur Bildung der Anilide fortschreitet, wie schon Haller bei der Cyanessigsäure und Phenylglycolsäure beobachtet hatte. *Hr.*

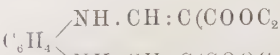
S. Ruhemann und A. S. Hemmy. Weitere Studien über den Dicarboxylglutaconsäureester [1]). — Die Spaltung des Dicarboxylglutaconsäureesters durch primäre Basen der aliphatischen wie der aromatischen Reihe ist früher eingehend untersucht worden. Die Verfasser haben jetzt analoge Spaltungen durch ein fett-aromatisches Amin, Benzylamin, sowie durch secundäre Amine, Diäthylamin und Piperidin, bewerkstelligt und auch das Verhalten des Esters zu aromatischen o- und p-Diaminen untersucht. Benzylamin wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nach folgender Formel ein:

$$CH\begin{matrix}\diagup CH(COOC_2H_5)_2 \\ \diagdown C(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + C_7H_7 . NH_2 = \begin{matrix}CH . NH . C_7H_7 \\ \| \\ C(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + CH_2(COOC_2H_5)_2.$$

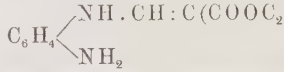
Der *Benzylamino-äthylendicarbonsäureester* krystallisirt aus Alkohol in Blättchen und schmilzt bei 73 bis 74°. Analog bildet sich bei Einwirkung von Diäthylamin *Diäthylamino-äthylendicarbonsäureester*, $(C_2H_5)_2N : CH : C(COOC_2H_5)_2$. Zuerst entsteht das Diäthylaminsalz des Dicarboxylglutaconsäureesters, welches durch Salzsäure in seine Componenten zerlegt wird. Wird das Salz auf 100° erhitzt, so findet Spaltung in Aethylmalonat und Diäthylaminoäthylendicarbonsäureester statt. Dieser bildet ein Oel, das unter 15 mm Druck bei 188° siedet. In ähnlicher Weise bildet sich *Piperidyl-äthylendicarbonsäureester*, ein zähflüssiges, unter 16 mm Druck bei 223 bis 224° siedendes Oel. — Durch Einwirkung von p-Phenylendiamin auf Dicarboxylglutaconsäureester wurde erhalten: *p-Phenylendiamino-diäthylentetracarbonsäureester*,

---

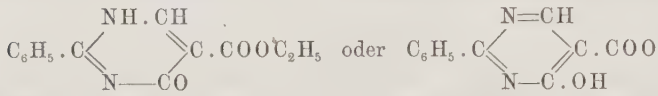
[1]) Ber. 30, 2022—2031.



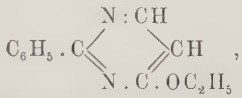
welcher in gelbgrünen Nadeln krystallisirt und bei 164 bis 165° schmilzt. Die o-Diamine reagiren in anderer Weise. Es wurde erhalten: *o-Phenylendiaminoäthylendicarbonsäureester*,



vom Schmelzp. 92 bis 93° und *o-Toluylendiaminoäthylendicarbonsäureester*, welcher bei 145 bis 146° schmilzt. — Im Anschlufs zu diesen Untersuchungen theilen die Verfasser weitere Resultate [1]) über die aus Carboxylglutaconsäureester erhaltenen Pyrimidinderivate mit. Die bei Einwirkung von Benzamidin auf den Ester erhaltene Verbindung ist ein *Phenylpyrimidoncarbonsäureester*,



Der Ester ist isomer mit der von Pinner [2]) aus Oxalessigester und Benzamidin gewonnenen Verbindung. Die entsprechenden Säuren geben beim Erhitzen dasselbe *Phenyloxypyrimidin* oder *Phenylpyrimidon* (Schmelzp. 207 bis 208°). Von Derivaten des letzteren wurden dargestellt: *Phenyläthoxypyrimidin*,



eine blau fluorescirende Flüssigkeit, und *Phenylchlorpyrimidin*, $C_{16}H_7N_2.Cl$, das bei 74° schmilzt und schwach basische Eigenschaften besitzt, indem es sich in concentrirter Salzsäure löst und ein Platinchloriddoppelsalz bildet. Die Chlorverbindung giebt mit Ammoniak *Phenylaminopyrimidin*, $C_{16}H_7N_2.NH_2$, das in Prismen krystallisirt, die $^1/_2$ Mol. Wasser enthalten und deswegen unregelmäfsig schmelzen. Die Base bildet ein beständiges salzsaures Salz und liefert eine *Acetyl-* und eine *Benzoyl*verbindung. *Ht.*

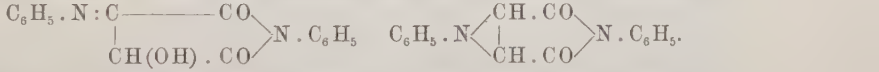
Max Guthzeit. Ueber ein Additionsproduct von Anilin an Dicarboxylglutaconsäureester [3]). — Anilin wirkt nach Versuchen von Band [4]), die durch Ruhemann und Morell [5]) bestätigt wurden, spaltend auf Dicarboxylglutaconsäureester ein. Als

---

[1]) Ruhemann, Ber. **30**, 821; Ruhemann und Hemmy, daselbst, S. 1488. — [2]) Die Imidoäther und ihre Derivate, Berlin 1892, S. 257. — [3]) Ber. **30**, 1757—1759. — [4]) Ann. Chem. **285**, 114. — [5]) Ber. **27**, 2744.

Zwischenproduct bei dieser Reaction ist es dem Verfasser gelungen, ein Additionsproduct, *β-Anilinodicarboxylglutarsäureester*, $(CO_2C_2H_5)_2$, $CH.CH(NHC_6H_5).CH(CO_2C_2H_5)_2$, zu gewinnen. Die Bildung desselben findet in Aetherlösung und bei starker Abkühlung statt. Das allmählich erstarrende Reactionsproduct schmilzt bei 46 bis 47° und wird von allen gewöhnlichen Solventien, aufser Wasser und Petroläther, leicht aufgenommen. Wird es mit Anilin übergossen und stehen gelassen, so zerfällt es in β-Anilinoäthylendicarbonsäureester und Malonsäureester oder dieselben Producte, welche unter gewöhnlichen Umständen direct aus Dicarboxylglutaconsäureester und Anilin entstehen. *Ht.*

Julius Berend Cohen und William Hudson Harrison. Die Einwirkung aromatischer Amine auf Diacetylweinsäureanhydrid[1]). — Die Untersuchung wurde vorgenommen, um aromatische Amidosäuren der Weinsäure zu gewinnen. Es wurden aber nicht solche, sondern anders zusammengesetzte, schön krystallisirende Substanzen erhalten. Löst man Diacetylweinsäureanhydrid bei mässiger Erwärmung in Anilin und lässt stehen, so erhält man *Monoacetyltartranilid*, $C_{12}H_{12}N_2O_5$, welches bei 148° schmilzt. Erwärmt man dagegen auf 150°, so bildet sich eine Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O_3$ oder $C_{16}H_{12}N_2O_2$, die aus Benzol sich in goldgelben, spindelförmigen Krystallen abscheidet und die sich bei 200°, ohne zu schmelzen, zersetzt. Sie ist in kalter Natronlauge unlöslich, wird aber beim Kochen damit unter Abscheidung von Anilin gelöst. Die Lösung enthält weder Weinsäure noch Dioxyweinsäure. Verfasser nehmen für die Verbindung eine der folgenden Formeln an:



Aehnliche goldgelbe Verbindungen, deren Zusammensetzung noch nicht sicher festgestellt wurde, entstehen aus Diacetylweinsäureanhydrid mit p-Toluidin und β-Naphtylamin. *Ht.*

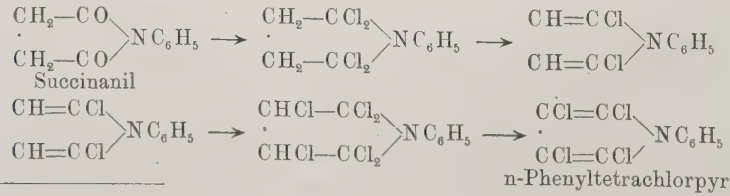
Wilhelm Kerp. Ueber substituirte Aminsäuren und Imide der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure[2]). — Die von Auwers[3]) dargestellten Aminsäuren und Imide der a-Dimethylbernsteinsäure sind schon früher zum Theil vom Verf. beschrieben worden[4]). Die Schmelzpunkte der Anilsäuren hat Verf. durchweg etwa 20° niedriger als Auwers gefunden. Er hat deswegen seine früheren Beobachtungen von Neuem geprüft und gefunden, dafs die Anilsäuren keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen, sondern dass

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 1060—1062. — [2]) Ber. **30**, 613—617. — [3]) JB. f. 1896, S. 774 ff. — [4]) Dissert. Bonn, 1890.

dieser ganz verschieden ausfällt, je nachdem langsam oder schnell erhitzt wird, welches darauf beruht, dass sie hierbei in Anile übergehen. Die Untersuchung bezieht sich auf die Anilsäure, o- und p-Tolilsäure, α- und β-Naphtilsäure der a-Dimethylbernsteinsäure. Diese Verbindungen werden in Bezug auf äussere Eigenschaften genau beschrieben. *Ht.*

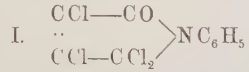
Richard Anschütz. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säuren [1]). — Verfasser hat in Gemeinschaft mit Charles Beavis bereits früher [2]) über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil berichtet; es wurde dabei in glatter Reaction ein Dichlormaleïnanildichlorid genannter Körper erhalten. Die Reaction ist einem eingehenden Studium unterworfen worden. Die Bildung des genannten Körpers aus Succinanil liefs eine Reihe von fünf Zwischenproducten voraussetzen [3]), die man eventuell in Form von methylirten Derivaten erhalten konnte, wenn man statt des Succinanils methylirte Succinanile in die Reaction einführte. Theils von diesem Gesichtspunkte aus, theils um die genannte Reaction auch nach anderen Richtungen hin zu erweitern, hat Verfasser mit einer Reihe seiner Schüler die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlormaleïnanil, Succin-p-toluil, Citraconanil, as-Dimethylsuccinanil, Succinimid, Dichlormaleïnimid untersucht. *Schr.*

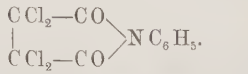
Richard Anschütz und Charles Beavis. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil und Dichlormaleïnanil [4]). — Verfasser haben bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil neben dem früher beschriebenen Dichlormaleïnanildichlorid [5]) n-Phenyltetrachlorpyrrol erhalten, welches bei 93° schmelzende, tafelförmige Krystalle bildet und mit dem von Ciamician und Silber dargestellten Tetrachlorpyrrol [6]) darin übereinstimmt, dafs es durch Natriumamalgam nicht reducirt wird. Die Bildung des n-Phenyltetrachlorpyrrols läfst sich nur aus der symmetrischen Formel des Succinanils nach folgendem Schema erklären:



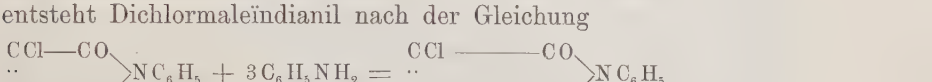
[1]) Ann. Chem. **295**, 27—28. — [2]) JB. f. 1891, S. 1973. — [3]) Daselbst. — [4]) Ann. Chem. **295**, 29—43. — [5]) Vgl. vorstehendes Referat. — [6]) JB f. 1883, S. 662.

Weiterhin haben Verfasser die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlormaleïnanil untersucht, welches aus dem Dichlormaleïnanildichlorid durch Zersetzen mit Wasser dargestellt wurde. Beim Erhitzen von Dichlormaleïnanil und Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohr auf 300° wird Dichlormaleïnanildichlorid (I.) und als Hauptproduct das bei 137 bis 138° schmelzende Tetrachlorsuccinanil (II.) erhalten:

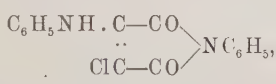




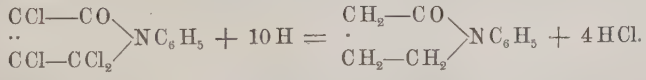
Bei der Einwirkung von Anilin auf Dichlormaleïnanildichlorid entsteht Dichlormaleïndianil nach der Gleichung



Das Dianil krystallisirt aus Aceton in gelben Krystallen vom Schmelzp. 186 bis 187°. Es ist neuerdings auch von Bischoff und Walden[1]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aepfel- und Weinsäuredianilid erhalten worden. Beim Erwärmen von Dichlormaleïnanil mit Anilin in Chloroform auf 100° entsteht Anilidomonochlormaleïnanil:



gelbe Nadeln, Schmelzp. 188 bis 189°; ebenso entsteht mit Methylanilin Methylanilidomonochlormaleïnanil, Schmelzp. 189 bis 190°. Der letztere Körper wurde auch erhalten, wenn man Dichlormaleïnanildichlorid mit Methylanilin erwärmte, jedenfalls durch Zersetzung eines Zwischenproductes, da zur Reinigung verdünnte Salzsäure verwendet wurde. Bei der Reduction des Dichlormaleïnanildichlorids in ätherischer Lösung mit 3 proc. Natriumamalgam und Eisessig wurde das Lactam der γ-Anilidobuttersäure erhalten:

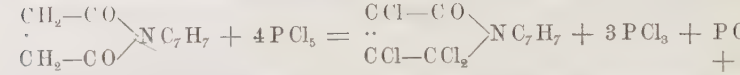


Das Lactam siedet bei 180 bis 182° unter 11 mm Druck und krystallisirt aus Petroläther in bei 68 bis 69° schmelzenden Nadeln. Durch Barytwasser wird es zu γ-Anilidobuttersäure aufgespalten, die als Silbersalz analysirt wurde und ein bei 135,5 bis 136,5° schmelzendes Chlorhydrat, $HCl.NHC_6H_5CH_2CH_2CH_2COOH$, liefert.

[1]) Ann. Chem. **279**, 139.

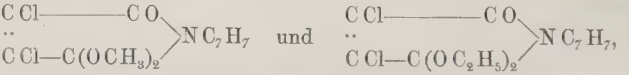
Auch dieses Ergebnifs spricht für die symmetrische Formel des Succinanils. *Schr.*

R. Anschütz und A. Günther. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succin-p-toluil[1]). — Succin-p-toluil reagirt beim Erwärmen mit 4 Mol. Phosphorpentachlorid ganz ebenso wie Succinanil[2]), es entsteht Dichlormaleïn-p-toluildichlorid:

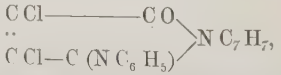


aus 50 g p-Toluil wurden 32 bis 33 g Dichlorid erhalten, das aus Aether in grofsen, wasserhellen Krystallen vom Schmelzp. 156° krystallisirt und bei 13 mm Druck bei 205° unzersetzt destillirt. Daneben entsteht ein phosphorhaltiges Nebenproduct, das noch näherer Untersuchung bedarf. Beim Kochen mit Wasser oder besser verdünntem Alkohol zersetzt sich das Dichlorid unter Abgabe von Salzsäure und Bildung von Dichlormaleïn-p-toluil, $(C_4Cl_2O_2)NC_7H_7$, seideglänzende Nadeln, Schmelzp. 193°. Beim Erhitzen dieses Körpers mit Anilin oder Piperidin in Chloroformlösung im Rohr auf 100° entstehen Anilido- und Piperidomonochlormaleïn-p-toluil:

Schmelzp. 40° und 130°. Mit absolutem warmem Methylalkohol und Aethylalkohol liefert das Dichlormaleïn-p-toluildichlorid die entsprechenden Aether: Dichlormaleïn-p-toluil-dimethyl- und diäthyläther:

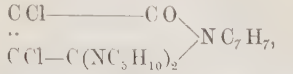


Schmelzp. 98° und 88°. Mit Anilin reagirt das Dichlormaleïn-p-toluildichlorid in Chloroformlösung schon in der Kälte unter Abscheidung von Anilinchlorhydrat und Bildung von Dichlormaleïn-p-toluilanil:



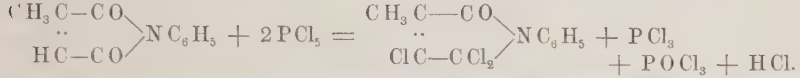
gelbe Blättchen oder Nädelchen, Schmelzp. 141°; ebenso wurde mit p-Toluidin Dichlormaleïn-p-toluil, Schmelzp. 161°, erhalten. Mit Piperidin gelang es, beide Cl-Atome der CCl_2-Gruppe durch basische Reste zu ersetzen; es entstand Dichlormaleïntoluildipiperidid:

[1]) Ann. Chem. **295**, 43—55. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat.

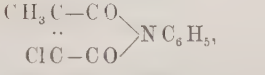


hellgelbe, durchsichtige Krystalle, Schmelzp. 107°. Durch Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig wurde aus dem Dichlormaleïntoluildichlorid ebenso wie aus dem Anildichlorid[1]) γ-p-Toluidobuttersäurelactam in bei 82° schmelzenden Nädelchen erhalten, Siedep. 189° unter 13 mm Druck. Durch Aufspaltung wurden aus dem Lactam Baryum- und Silbersalz der γ-p-Toluidobuttersäure dargestellt. *Schr.*

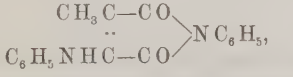
R. Anschütz und Julius Meyerfeld. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citraconanil[2]). — Statt des Monomethylbernsteinsäure- oder Brenzweinanils wurde das leichter zugängliche Citraconanil mit Phosphorpentachlorid behandelt, da es dasselbe Endproduct liefern mufste, wie jenes. Citraconanil giebt beim Erhitzen mit 2 Mol. PCl_5: Monochlorcitraconanildichlorid:



Das Monochlorcitraconanildichlorid bildet weifse Prismen vom Schmelzp. 103° und ist auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillirbar. Beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol giebt es Monochlorcitraconanil:



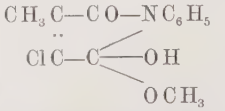
Schmelzp. 135°, Siedep. 190° (19 mm Druck), das durch Erwärmen mit Barytwasser leicht zum Baryumsalz einer Monochlorcitraconanilsäure gespalten wird. Dieselbe Monochlorcitraconanilsäure wird auch durch Einwirkung von Anilin auf Chlorcitraconsäureanhydrid erhalten; sie geht leicht wieder in das Anil über, z. B. erhält man das Anil schon beim Behandeln des Silbersalzes der Säure mit Jodmethyl statt des erwarteten Chlorcitraconanilsäureesters. Mit Anilin liefert das Chlorcitraconanil: Anilidochlorcitraconanil:



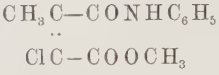
gelbe Nädelchen, Schmelzp. 157°. Bei Einwirkung von wasserfreiem Methylalkohol wurde aus dem Chlorcitraconanildichlorid unter verschiedensten Bedingungen ein wohlkrystallisirter Körper

[1]) Vgl. vorstehendes Referat. — [2]) Ann. Chem. **295**, 56—66.

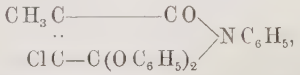
vom Schmelzp. 114° erhalten, der nicht wie die aus den vorher[1]) beschriebenen Anildichloriden erhaltenen Aether zwei Methylgruppen, sondern nur eine enthielt, es kommen für diesen Körper die beiden Formeln



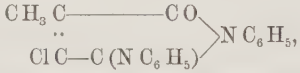
und



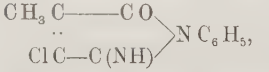
in Betracht. Mit Aethyl- und Benzylalkohol konnte nur Chlorcitraconanil erhalten werden; dagegen entstand mit Phenol in normaler Weise Chlorcitraconanildiphenyläther:



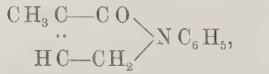
Schmelzp. 125°. Ebenso entsteht mit Anilin wie aus den früher beschriebenen Anildichloriden aus Chlorcitraconanildichlorid ein Chlorcitracondianil:



hellgelbe Täfelchen, Schmelzp. 125°; durch Einwirkung von Ammoniak auf das Dichlorid wurde Chlorcitraconimidoanil:



Schmelzp. 116°, erhalten. Etwas abweichend waren dagegen wieder die Resultate bei der Reduction des Chlorcitraconanildichlorids mit Natriumamalgam und Eisessig; es bildete sich dabei statt des erwarteten Methylbuttersäurephenyllactams eine um 2 H-Atome ärmere Verbindung, α-Methyl-γ-anilidocrotonsäurelactam:

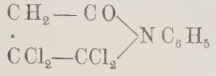


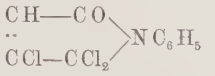
das aus Aether in prachtvollen Nadeln vom Schmelzp. 97 bis 97,5° krystallisirt. *Schr.*

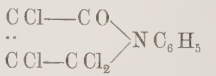
R. Anschütz und Georg Schroeter. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf as-Dimethylsuccinanil, Dichlormaleïnimid und Succinimid[2]). — I. *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf as-Dimethylsuccinanil.* Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf as-Dimethylsuccinanil mufste die Reaction wegen der Substitution der einen Methylengruppe durch zwei Methylgruppen auf einer noch früheren Stufe stehen bleiben als beim

[1]) Vgl. vorstehendes Ref. — [2]) Ann. Chem. **295**, 67—93.

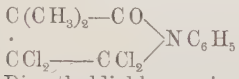
Brenzweinsäure- bezw. Citraconanil; im letzteren Falle[1]) entsteht Chlorcitranildichlorid, im ersteren Dichlordimethylbernsteinsäureanildichlorid. Diese Endproducte sind in methylirter Form Analoga zweier Zwischenproducte, die vom Succinanil zum Dichlormaleïnanildichlorid führen[2]):



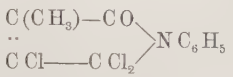




Dichlormaleïnanildichlorid

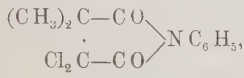


Dimethyldichlorsuccinanildichlorid

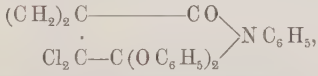


Methylchlorcitraconanildichlorid

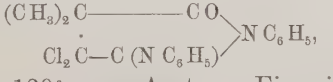
Das as-Dimethyldichlorsuccinanildichlorid entsteht aus dem as-Dimethylsuccinanil beim Erwärmen mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid mit 80 bis 90 proc. Ausbeute. Es schmilzt bei 86,5 bis 87° und siedet unter 9 mm Druck bei 191 bis 192°. Durch feuchte Lösungsmittel wird es leicht in Dichlordimethylsuccinanil:



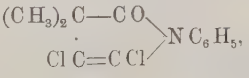
Schmelzp. 114°, Siedep. 179 bis 180,2° (10,5 mm Druck), übergeführt; derselbe Körper entsteht stets auch bei Einwirkung trockener Alkohole auf das Dichlorid. Dagegen wurde aus letzterem mit Phenol Dimethyldichlorsuccinanildiphenolat:



erhalten, das aus Benzol mit Krystallbenzol krystallisirt und bei 156 bis 157° schmilzt. Mit Anilin giebt das Anildichlorid Dimethyldichlorsuccindianil:

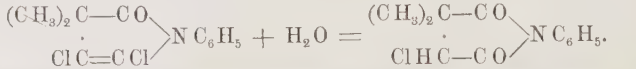


Prismen, Schmelzp. 129°, aus Aceton. Ein eigenthümliches Resultat ergab sich bei der Reduction des Dichlordimethylsuccinanildichlorids mit Natriumamalgam und Eisessig. Auch bei grofsem Ueberschufs von Amalgam wurde nicht alles Chlor herausgenommen, sondern es entstand ein Körper, der als α-Dimethyl-β-γ-dichlor-γ-anilidoisocrotonsäurelactam:

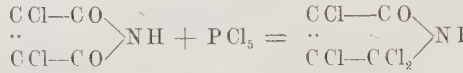


[1]) Vergl. vorstehendes Ref. — [2]) Ann. Chem. **263**, 158.

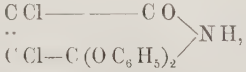
Schmelzp. 99°, aufzufassen ist, da es mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid quantitativ wieder Dimethyldichlorsuccinanildichlorid und Phosphortrichlorid liefert. Derselbe Körper wurde auch durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf das Anildichlorid erhalten. Beim Liegen an feuchter Luft oder besser beim Erwärmen mit Eisessig wird das Lactam in as-Dimethylmonochlorsuccinanil, seideglänzende Nadeln, Schmelzp. 163°, übergeführt:



II. *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlormaleïnimid.* Beim Erhitzen von Phosphorpentachlorid (1 Mol.) mit Dichlormaleïnimid im Rohr auf 160° entsteht das dem Dichlormaleïnanildichlorid entsprechende Dichlormaleïnimiddichlorid:

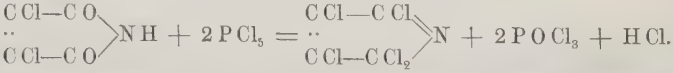


welches bei 147 bis 148° schmelzende Prismen bildet; dieses Imiddichlorid wird durch Feuchtigkeit, Einwirkung von Alkoholen u. s. w. leicht wieder in Dichlormaleïnimid zurückgeführt. Mit Phenol liefert es Dichlormaleïnimiddiphenolat:

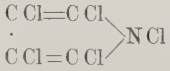


Schmelzp. 170°; mit Anilin das in gelben, feinen Nadeln krystallisirende Dichlormaleïnimidanil:

Schmelzp. 151 bis 152°. Letzteres löst sich in Alkalien und giebt ein schwer lösliches Silbersalz. Beim Erhitzen von Dichlormaleïnimid mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid entsteht ein Körper mit fünf Chloratomen, das sogenannte Pentachlorpyrrol:



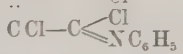
Das Pentachlorpyrrol, für welches neben der angeführten Formel auch die weniger wahrscheinliche:



in Betracht gezogen wird, ist eine gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit, die unter 10 mm Druck bei 90,5° siedet; durch Wasser wird es allmählich, durch Alkohol sehr energisch zersetzt

unter Rückbildung von Dichlormaleïnimid. Durch Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig liefert es in schlechter Ausbeute Tetrachlorpyrrol. Ciamician und Silber[1]) haben früher ebenfalls die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlormaleïnimid untersucht: sie erhielten beim Erhitzen des Imids mit einem grofsen Ueberschufs von PCl_5 auf 200°, indem sie das Reactionsproduct mit Wasserdampf destillirten, ein Heptachlorid, C_4Cl_7N, und daneben „unverändertes" Dichlormaleïnimid. Verfasser haben diese Versuche wiederholt und auch hier neben relativ wenig Heptachlorid erhebliche Mengen Pentachlorpyrrol erhalten, welches aber beim Behandeln mit Wasser unter *Rückbildung* von Dichlormaleïnimid zersetzt wird. III. *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinimid.* Bernthsen[2]) hat bereits Notizen über das Verhalten von Succinimid gegen Phosphorpentachlorid gegeben; er erhielt bei der wenig glatten Reaction einen chlorhaltigen, bei 145 bis 148° schmelzenden Körper, den er nicht analysirt und näher untersucht hat. Nach den Versuchen der Verfasser ist dies jedenfalls nichts anderes gewesen als Dichlormaleïnimiddichlorid, welches neben Pentachlorpyrrol bei der vorsichtigen Behandlung von Succinimid mit Phosphorpentachlorid in Chloroform mit allerdings ziemlich geringer Ausbeute entsteht. Beide Körper sind oben als Einwirkungsproducte von PCl_5 auf Dichlormaleïnimid bereits beschrieben worden.

In den Schlufsfolgerungen suchen Verfasser die symmetrische Structur der untersuchten Imide aus den in diesen Arbeiten gewonnenen Resultaten darzuthun. Für die symmetrische Formel des Succinanils ist die Bildung von Tetrachlor-n-phenylpyrrol beweisend; ähnliches gilt für das Succinimid und Dichlormaleïnimid, da sie das sogenannte Pentachlorpyrrol liefern, das bei der Reduction in Tetrachlorpyrrol übergeht. Die Bildung der Lactame bei der Reduction der Anildichloride ist bei näherer Betrachtung kein ganz einwurfsfreier Beweis für die symmetrische Structur der Anile; man kann z. B. die Bildung des Phenylbutyrolactams aus dem Dichlormaleïnanildichlorid auch erklären, wenn man für letzteres die Formel

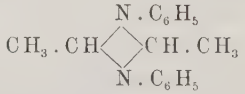


annimmt; indessen ist eine solche Formel nach den Eigenschaften der Anildichloride unwahrscheinlich. *Schr.*

---

[1]) JB. f. 1884, S. 1125. — [2]) JB. f. 1880, S. 800.

A. Eibner. Ueber Aethylidendiphenamin[1]). — Die von Schiff durch Condensation von Anilin und Acetaldehyd erhaltenen Basen: Aethylidendiphenamin, $C_{14}H_{16}N_2$, und Diäthylidendiphenamin, $C_{16}H_{18}N_2$, sind unter Verbesserung der Darstellungsmethoden eingehender von v. Miller und Plöchl[2]) sowie von Eckstein[3]) untersucht worden. Das *Aethylidendiphenamin*, $CH_3.CH:(NHC_6H_5)_2$, kann leicht in krystallisirter Form erhalten werden, in kurzer Zeit durch Condensation von Anilin und Acetaldehyd in alkalischer Lösung, weniger rasch, aber in besserer Ausbeute, bei Vereinigung von 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Acetaldehyd in wässeriger Lösung unter Eiskühlung. Die Base ist in feuchtem und unreinem Zustande sehr veränderlich, kann jedoch aus ätherischer, mit Pottasche versetzter Lösung durch Zugabe von Petroläther in rautenförmigen, stark lichtbrechenden Krystallen von charakteristischem Geruch gewonnen werden, welche bei 51° schmelzen und sich leicht in den gewöhnlichen Mitteln lösen. Den zum Nachweis secundärer Stickstoffatome angewendeten Reagentien hält die Base nicht Stand. Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und Natronlauge, verdünnte Salzsäure und Natriumnitrit bilden lediglich Derivate des Anilins. Aus der verdünnten essigsauren Lösung der Base fällt Natriumnitrit ein undeutlich krystallinisches Product, welches wahrscheinlich das Dinitrosoderivat der Eckstein'schen[4]) Base darstellt. Die trockene Base löst sich in Acetaldehyd; nach kurzer Zeit tritt Erwärmung und Trübung von ausgeschiedenem Wasser ein. Das Product ist eine amorphe, in Alkohol schwer lösliche, tertiäre, sehr beständige Base, deren Constitution wahrscheinlich durch die Formel:



gegeben ist. Das Aethylidendiphenamin wird durch Erwärmen auf 100° in zwei bis drei Stunden in ein dunkelbraunes Oel verwandelt, welches nach Anilin und Isonitril riecht. Blausäure spaltet das Molekül momentan unter Bildung des *Nitrils des Aethylidenanilins* (Schmelzp. 92°), $C_6H_5NH.CH(CN).CH_3$, neben Anilin. Durch mehrtägiges Stehenlassen unter Wasser, durch halbstündiges Erhitzen mit Wasser, durch Behandeln mit Essigsäure und durch kurzes Aufkochen mit Alkohol wird die Base in ein Gemisch von Eckstein'scher[5]) Base und der vom Verfasser[6])

[1]) Ber. **30**, 1444—1450. — [2]) JB. f. 1892, S. 1157. — [3]) JB. f. 1892, S. 1424. — [4]) Ber. **29**, 2978. — [5]) A. a. O. — [6]) Ber. **27**, 1299.

entdeckten, mit letzterer isomeren Base übergeführt, wobei als Nebenproduct Anilin entsteht. — Das von Schiff[1]) beschriebene Aethylidendiphenamin ist mit der beschriebenen Base nicht identisch und dürfte, wenn es thatsächlich krystallisirt war, wohl die Eckstein'sche Base gewesen sein. *Hr.*

H. N. McCoy[2]) studirte die *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die* von Lengfeld und Stieglitz[3]) beschriebenen *Chloride des Carbodiphenylimids.* Carbodiphenylimid (10 g) wurde in Benzollösung (70 ccm) durch Behandeln mit trockenem Salzsäuregas im Ueberschufs in das Gemisch der beiden Hydrochloride übergeführt, dieses unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff (100 ccm) mit Aluminiumchlorid (10 g) eine Stunde gekocht, die Benzolschwefelkohlenstofflösung von dem dunkelgelben Reactionsproducte abgegossen und dieses zur Entfernung von Aluminiumverbindungen mit Natronlauge behandelt. Der Rückstand wurde erst aus Schwefelkohlenstoff und dann aus Benzol unter Ligroinzusatz umkrystallisirt, wobei sich aus der Lösung zuerst schwefelgelbe, bei 184° schmelzende, rhombische Platten und darauf schwefelgelbe, bei 171° schmelzende Nadeln und Prismen abschieden. Diese beiden verschiedene Schmelzpunkte zeigenden Verbindungen haben die gleiche Constitution, sie entsprechen beide der Formel $C_{26}N_{20}O_4$, und sind daher allotrope Modificationen einer dimorphen Verbindung, oder Isomere sehr nahe verwandter Constitution oder endlich Stereomere. Erhitzt man den bei 171° schmelzenden Körper auf seinen Schmelzpunkt, so krystallisirt er beim Erkalten in den rhombischen Platten vom Schmelzp. 184° aus. Den bei 184° schmelzenden Körper in die bei 171° schmelzende Modification zurück zu verwandeln, ist bis jetzt nur einmal zufällig gelungen. Beide Körper sind leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol und Aether und fast unlöslich in Ligroin. Sie sind unlöslich in Wasser und Alkali, lösen sich aber leicht in kalter verdünnter Salzsäure; die salzsaure Lösung ist anfangs tief gelb gefärbt, entfärbt sich aber beim längeren Stehen in der Kälte, beim Erwärmen sofort. Alkalien fällen aus dieser entfärbten Lösung einen aus Alkohol in farblosen, bei 163° schmelzenden, in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und verdünnten Lösungen leicht, in Aether und Alkohol weniger leicht, in Ligroin fast nicht, in Alkalien nicht löslichen Nadeln krystallisirenden *Körper* $C_{20}H_{15}N_3O$ aus, während die wässerige Lösung Anilin enthält. Dieser Körper ist

[1]) A. a. O. — [2]) Ber. **30**, 1090. — [3]) Amer. Chem. J. **17**, 107; Ber. **28**, 573.

also nach der Gleichung: $C_{26}H_{20}N_4 + H_2O = C_{20}H_{15}N_3O + C_6H_5NH_2$ durch Austausch einer Phenylimidgruppe ($=NC_6H_5$) gegen ein Sauerstoffatom durch Verseifung aus der ersten Verbindung entstanden. Die Untersuchung zur Aufklärung der Constitution der beiden bei 184 und 171° schmelzenden Körper $C_{26}H_{20}N_4$ ist noch nicht beendet. *Wt.*

W. Bretschneider. Ueber die Einwirkung schwefliger Säure auf aromatische Hydroxylamine [1]). — Nach den Untersuchungen des Verfassers wird beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von *Phenylhydroxylamin* [2]) in 60 proc. Alkohol *o-Amidobenzolsulfosäure* gebildet, und ebenso entsteht bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf das dem Phenylhydroxylamin analog dargestellte *p-Tolylhydroxylamin p-Toluidin-m-sulfosäure*. Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf *o-Tolylhydroxylamin* wurde *o-Amido-m-toluolsulfosäure* in geringer Menge erhalten. Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf m-Xylyl-o-hydroxylamin konnte die Bildung einer Sulfosäure nicht nachgewiesen werden. Die Versuche ergaben, dass die Hydroxylamine der Benzolreihe mit schwefliger Säure unter Bildung von Amidosulfosäuren reagiren, und dafs die Säuregruppe dieser Sulfosäuren mit Vorliebe eine der dem Stickstoff benachbarten (o-)Stellungen einnimmt. Ist eine dieser Stellungen besetzt, so wird die Säurebildung (wie bei dem o-Tolylhydroxylamin) ungünstig beeinflufst. Sind beide Stellungen besetzt, so scheint überhaupt keine Säurebildung einzutreten. Nicht substituirte Hydroxylamine sind der Säurebildung am zugänglichsten. Je grösser die Zahl der Substituenten, um so mehr wird dieselbe beeinträchtigt. Bei der im Weiteren untersuchten Einwirkung von schwefliger Säure auf die *Hydroxylamine der Anisole*, sowie des *Chlor- und Brombenzols* konnte die Bildung von Amidosulfosäuren nicht nachgewiesen werden. Ebenso trat auch bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf *unsymmetrisches Methylphenylhydrazin*, auf *Phtalylhydroxylamin* und *Benzhydroxamsäure* die erwartete Säurebildung nicht ein. Dagegen wurde bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf *α-Naphtylhydroxylamin* die Bildung von 1,4-*Naphtylaminsulfosäure* nachgewiesen. Bei der Einwirkung endlich von p-Toluolsulfinsäure auf Phenylhydroxylamin hätte, wenn dieselbe der Einwirkung von schwefliger Säure auf Phenylhydroxylamin analog verlief, ein Anilid oder ein Sulfon entstehen müssen. Dagegen wurde eine

[1]) J. pr. Chem. [2] **55**, 285—304. — [2]) Wohl und Bamberger, Ber. **27**, 1347, 1432.

Verbindung von der Formel $C_{13}H_{13}SNO_3$ erhalten, welche in schneeweifsen, bei 142° schmelzenden Blättchen krystallisirt und wahrscheinlich eine der von Piloty [1]) aus Benzolsulfochlorid und Hydroxylamin gewonnenen Benzsulfhydroxamsäure, $C_6H_5SO_2N$ (–OH, –H), analoge Constitution $C_7H_7SO_2$–N(–C_6H_5, –OH) besitzt.

Wt.

E. Beckmann [2]) veröffentlichte eine Untersuchung über *N-Alkylhydroxylamine*. *N-Benzylformaldoxim*, C_8H_9NO, erhielt er durch Versetzen von N-Benzylhydroxylamin in ätherischer Lösung mit Formaldehydlösung und wenig Alkohol in kleinen, harten, bei 116° schmelzenden Krystallen. Das analog dargestellte *N-Benzylpropionaldoxim*, $C_{10}H_{13}NO$, ist ein weifses, krystallinisches, bei 106° schmelzendes, in Alkohol leicht, in Aether schwerer lösliches Pulver. Das ebenso erhaltene *N-Benzylönanthaldoxim*, $C_{14}H_{21}NO$, bildet fettige, stark glänzende, krystallinische, in Alkohol leicht, in Aether schwerer lösliche, bei 85° schmelzende Blättchen. Die N-Benzylaldoxime geben beim Behandeln mit Phenylisocyanat kein einfaches Additionsproduct, sondern es wird beim Zusammenbringen molekularer Mengen beider Körper β-Benzylhydroxylamin abgespalten und dessen Carbanilidoverbindung gebildet. Dieselbe Verbindung wird auch aus dem β-Benzylbenzaldoxim und β-Benzylanisaldoxim erhalten. *β-Carbanilido-β-benzylhydroxylamin (N-oxy-Benzylphenylharnstoff)*, $C_6H_5NHCON(–OH, –C_7H_7)$, durch Versetzen von β-Benzylhydroxylamin in Benzollösung mit der molekularen Menge Phenylisocyanat dargestellt, scheidet sich als weifser, bei 153° schmelzender Niederschlag ab, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol unter Zersetzung bei 163° schmilzt. Der Körper löst sich in 10 proc. Kalilauge und wird durch Kohlensäure aus der Lösung unverändert wieder ausgefällt. Beim Erhitzen des Körpers mit concentrirter Salzsäure wird β-Benzylhydroxylamin daraus abgespalten. Eisenchlorid fällt die alkoholische Lösung des Körpers blau. *α-Methyl-β-carbanilido-β-benzylhydroxylamin*, $C_6H_5NHCON(–OCH_3, –C_7H_7)$, durch Behandeln des Carbanilidokörpers in methylalkoholischer Lösung mit molekularen Mengen Jodmethyl und Natriummethylat gewonnen, bildet farblose, bei 87° schmelzende, in Kalilauge unlösliche Krystalle. Das analog der Methylverbindung dargestellte *α-Aethyl-β-carbanilido-β-benzylhydroxylamin*, $C_6H_5NHCON(–OC_2H_5, –C_7H_7)$, krystallisirt in zu Büscheln vereinigten, bei 74° schmelzenden Nadeln. Das ebenso erhaltene *α-Benzyl-β-carbanilido-β-benzyl-*

[1]) Ber. **29**, 1559. — [2]) J. pr. Chem. [2] **56**, 71—93.

hydroxylamin, $C_6H_5NHCON(-OC_7H_7, -C_7H_7)$, welches auch aus dem α-Benzylhydroxylamin in der Weise gewonnen werden kann, dafs dasselbe durch Behandeln mit Phenylisocyanat in Benzollösung in das bei 107° schmelzende α-Benzyl-β-carbanilidoproduct und dieses durch Benzylirung in alkoholischer Lösung vermittelst Benzylchlorids unter Zusatz von Natriumalkoholat in den obigen Benzyläther übergeführt wird, schmilzt bei 107°. *α-Carbanilido-β-dibenzylhydroxylamin*, $C_7H_7N(-C_7H_7, -OCONHC_6H_5)$, durch Erhitzen von β-Dibenzylhydroxylamin mit der molekularen Menge Phenylisocyanat in Benzollösung dargestellt, schmilzt bei 117°. Das durch Schütteln der alkalischen Lösung des Carbanilidokörpers mit Benzoylchlorid gewonnene *α-Benzoyl-β-carbanilido-β-benzylhydroxylamin*, $C_6H_5NHCON(-OCOC_6H_5, -C_7H_7)$, schmilzt aus Methylalkohol umkrystallisirt bei 120°. Das durch Kochen des Carbanilidokörpers in Benzollösung mit Benzoylchlorid entstehende *α-Carbanilido-β-benzoyl-β-benzylhydroxylamin*, $C_6H_5CON(-OCONHC_6H_5, -C_7H_7)$, schmilzt bei 140° und wird auch beim Erhitzen des von E. Beckmann [1]) aus Dibenzoyl-β-benzylhydroxylamin durch Einwirkung von Natriumalkoholat gewonnenen β-Benzoyl-β-benzylhydroxylamins in Benzollösung mit Phenylisocyanat erhalten. Beim Schütteln des Carbanilidokörpers in alkalischer Lösung mit Phenylsulfonchlorid erhält man *α-Phenylsulfon-β-carbanilido-β-benzylhydroxylamin*, $C_6H_5NHCON(-OSO_2C_6H_5, -C_7H_7)$, in schönen, glänzenden, bei 120° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Das aus dem N-Anisylbenzaldoxim durch Spaltung mit Salzsäure gewonnene *salzsaure β-Anisylhydroxylamin*, $(CH_3O)C_6H_4CH_2NH(OH).HCl$, bildet rein weifse, bei 167° schmelzende Nädelchen und das durch Zersetzen des Chlorhydrats in wässeriger Lösung mit Natriumcarbonat erhaltene freie *β-Anisylhydroxylamin*, $(CH_3O)C_6H_4CH_2NH(OH)$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen, auch in Aether, Benzol und Petroläther löslichen, bei 76° schmelzenden Blättchen. Beim Erhitzen desselben in Benzollösung mit Phenylisocyanat erhält man die *Carbanilidoverbindung (N-Oxyanisylphenylharnstoff)*, $C_6H_5NHCON(-OH, -CH_2C_6H_4OCH_3)$, welche bei 161° schmilzt, in Alkohol und Benzol schwerer, in Aether, Naphtalin und Phenol leichter löslich ist und gleich dem analogen Benzylproduct sich leicht in Alkalilauge löst und mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine grüne, später blau werdende Färbung liefert, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Die beim Erhitzen der Carbanilidoverbindung in methylalkoholischer

[1]) JB. f. 1893, S. 1421.

Lösung mit Natriummethylat und Jodmethyl sich bildende *Methylverbindung*, $C_6H_5NHCON(-OCH_3, -CH_2C_6H_4OCH_3)$, schmilzt bei 105°. Die in analoger Weise dargestellte *Aethylverbindung*, $C_6H_5NHCON(OC_2H_5, -CH_2C_6H_4OCH_3)$, schmilzt bei 92°. Die ebenso erhaltene *Benzylverbindung*, $C_6H_5NHCON(-OC_7H_7, -CH_2C_6H_4OCH_3)$, welche auch aus dem durch Einwirkung von α-Benzylhydroxylamin in Benzollösung auf Phenylisocyanat entstehenden, bei 107° schmelzenden α-Benzyl-β-carbanilidoproduct durch Behandeln mit Anisylchlorid und Natriumalkoholat gewonnen wird, bildet kleine, weifse, hellglänzende, bei 85° schmelzende Krystalle. Die beim Schütteln des Carbanilidokörpers in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid entstehende *Benzoylverbindung*, $C_6H_5NHCON(-OCOC_6H_5, -CH_2C_6H_4OCH_3)$, krystallisirt aus Aether und heifsem Alkohol in seideglänzenden, bei 134° schmelzenden Nadeln. Eine Umlagerung dieser Benzoylverbindung in eine solche mit der Carbanilidogruppe in der α-Stellung durch Einwirkung von Benzoylchlorid ist hier nicht gelungen. Die isomere Verbindung wird nur aus dem Dibenzoylproduct durch Entfernen der Benzoylgruppe aus der α-Stellung mit Natriumalkoholat und Ersatz desselben durch Phenylisocyanat erhalten. Die *Dibenzoylverbindung*, $C_6H_5CON(-OCOC_6H_5, -CH_2C_6H_4OCH_3)$, schmilzt bei 64° und die daraus dargestellte *α-Carbanilido-β-benzoylverbindung*, $C_{22}H_{20}O_4N_2$, bildet weifse, bei 92° schmelzende Krystallblättchen. Die *Carbanilidoverbindung des β-Phenylhydroxylamins* (N-Oxydiphenylharnstoff), $C_6H_5NHCON(-OH, -C_6H_5)$, wird durch Behandeln von β-Phenylhydroxylamin in Benzollösung mit Phenylisocyanat in feinen, weifsen, bei 125° schmelzenden Nadeln erhalten, löst sich wie die analogen Verbindungen in Alkali, wird aus der Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt und seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Die *Methylverbindung*, $C_6H_5NHCON(-OCH_3, -C_6H_5)$, schmilzt bei 74°. Die durch Einwirkung von Benzoylchlorid in molekularer Menge auf eine verdünnte alkalische Lösung des Carbanilidokörpers entstehende *α-Benzoylverbindung*, $C_6H_5OHCON(-OCOC_6H_5, -C_6H_5)$, schmilzt bei 100°, und die beim Erhitzen des Carbanilidokörpers in Benzollösung mit Benzoylchlorid sich bildende *β-Benzoylverbindung*, $C_6H_5CON(-OCONHC_6H_5, -C_6H_5)$, stellt farblose, bei 127° schmelzende Krystalle dar. Dieselbe entsteht auch durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf α-Benzoyl-β-phenylhydroxylamin. Dieses *α-Benzoyl-β-phenylhydroxylamin* (Phenylmonobenzhydroxamsäure), $C_6H_5CON(-OH, -C_6H_5)$, wird durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf β-Phenylhydroxylamin in

ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten und schmilzt bei 120 bis 121°. Das *α-β-Benzoyl-β-phenylhydroxylamin (Phenyldibenzhydroxamsäure)*, $C_6H_5CON(-OCOC_6H_5, -C_6H_5)$, welche bei der Behandlung des obigen Carbanilidoproductes mit Benzoësäureanhydrid entsteht, schmilzt bei 118 bis 119°. Das *β-Thiocarbanilido-β-benzylhydroxylamin (N-Oxybenzylphenylthioharnstoff)*, $C_6H_5NHCSN(-OH, C_7H_7)$, wird durch Zusatz erst von Natriumcarbonat im Ueberschufs und dann von Phenylsenföl in molekularer Menge zu einer stark abgekühlten wässerigen Lösung von β-Benzylhydroxylaminchlorhydrat dargestellt und bildet fast farblose, glänzende, bei 123° schmelzende Krystallblätter, welche sich leicht in Benzol und Alkohol, schwerer in Eisessig und Aether, sehr wenig in Petroläther und Ligroin lösen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkalilauge und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung erst eine grüne und dann eine blaue Färbung. Wird zuerst das Phenylsenföl und dann die Sodalösung zu dem β-Benzylhydroxylaminchlorhydrat hinzugegeben, so entsteht Benzylphenylthioharnstoff vom Schmelzp. 153°. Bei der Einwirkung von Benzoyl- bezw. Benzylchlorid in Gegenwart von Alkali auf den N-Oxybenzylphenylthioharnstoff wurde stets Benzylphenylharnstoff vom Schmelzp. 168° erhalten. Ebenso wie die Benzylverbindung erhält man auch das *β-Thiocarbanilido-β-phenylhydroxylamin (N-Oxy-Diphenylthioharnstoff)*, $C_6H_5NHCSN(-OH, -C_6H_5)$, durch Versetzen von β-Phenylhydroxylamin in ätherischer Lösung mit der molekularen Menge Phenylsenföl in blätterigen, bei 111° schmelzenden Krystallen, welche in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel, Alkalilauge und Eisenchlorid mit der Benzylverbindung vollkommen übereinstimmen. Beim Kochen des Körpers mit Alkohol wird Diphenylsulfoharnstoff vom Schmelzp. 152°, und beim Erwärmen desselben mit wässeriger Kalilauge Diphenylharnstoff vom Schmelzp. 235° erhalten, welcher sich auch bei der versuchten Benzoylirung und Benzylirung des Körpers bildet. Analoge Verbindungen entstehen auch aus Allyl- bezw. Methylsenföl und krystallisirt das so gewonnene *Thiocarballylamido-β-phenylhydroxylamin (N-Oxyallylphenylthioharnstoff)*, $C_3H_5NHCSN(-OH, -C_6H_5)$, in Nadeln vom Schmelzp. 98°, deren alkoholische Lösung von Eisenchlorid grün gefärbt wird, und das *Thiocarbmethylamido-β-phenylhydroxylamin (N-Oxymethylphenylthioharnstoff)*, $CH_3NHCSN(-OH, -C_6H_5)$, schmilzt bei 146°. Bei der versuchten Benzoylirung dieser beiden Körper wurde Allylphenylharnstoff vom Schmelzp. 115° bezw. Methylphenylharnstoff erhalten. *Wt.*

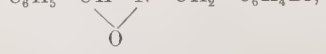
R. Ehrhardt[1]) untersuchte die *Einwirkung von Furfurol auf aromatische Hydroxylamine* und erhielt das *Furfurophenylazoxim*,

durch Reduction von Nitrobenzol (61,5 g) in einer Lösung von Chlorammonium (40 g) in Wasser (1 Liter) mit Zinkstaub (100 g) bei 10 bis 15°, und Versetzen der nach drei- bis vierstündiger Einwirkung vom gebildeten Zinkoxyd abfiltrirten, stark alkalisch gemachten Lösung mit Furfurol (48 g). Das so gewonnene *Furfurophenylazoxim* krystallisirt aus Ligroin in weifsen, seideglänzenden, bei 91 bis 92° schmelzenden, in Aether, Alkohol, Benzol und Aceton leicht, in Ligroin und Wasser schwer löslichen Nadeln, welche dem Licht ausgesetzt und auch beim Kochen in wässeriger Lösung sich theilweise zersetzen. In analoger Weise wird das *Furfuro-o-tolylazoxim*, $C_{12}H_{11}NO_2$, durch Reduction von o-Nitrotoluol (68,5 g) in einer Lösung von Chlorammonium (60 g) in Wasser (1 Liter) mit Zinkstaub (400 g) bei 15 bis 20° und Versetzen der nach acht- bis zehnstündiger Einwirkung vom gebildeten Zinkoxyd und unangegriffenen Zinkstaub abfiltrirten, stark alkalisch gemachten Lösung mit Furfurol (48 g) in grofsen, tafelförmigen, weingelben, bei 58° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin schwerer, in Wasser sehr schwer löslichen, und dem Lichte ausgesetzt sich zersetzenden Krystallen erhalten. Ein Furfuro-p-tolylazoxim auf gleiche Weise aus p-Nitrotoluol zu gewinnen, gelang nicht, da das Furfurol mit dem p-Tolylhydroxylamin nicht in Reaction zu treten scheint. *W.*

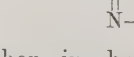
C. Kjellin und V. G. Kuylenstjerna[2]) berichteten über eine *neue Bildungsweise der Bisnitrosylbenzyle*. Sie fanden, dafs die von Behrend und König[3]) sowie auch von Behrend und Nissen[4]) beschriebenen Bisnitrosylbenzyle sich auch auf sehr einfache Weise durch Einwirkung von Bromwasser auf die wässerige Lösung der Chlorhydrate der β-Benzoylhydroxylamine darstellen lassen. Wie Brom wirkt im Allgemeinen auch Chlor, indem bei der Einwirkung von Chlor auf eine wässerige Lösung des β-Benzylhydroxylamins oder dessen Chlorhydrats ein Gemisch von Bisnitrosylbenzyl und β-Benzylchlorhydroxylamin erhalten wurde. Die Darstellung des *Bisnitrosylbenzyls*, $(C_6H_5{-}CH_2NO)_2$, geschieht am besten in der Weise, dafs man zu dem in etwa

[1]) Ber. 30, 2016. — [2]) Daselbst, S. 1896. — [3]) JB. f. 1891, S. 1231 ff. — [4]) JB. f. 1892, S. 1379 f.; Behrend und Nissen, JB. f. 1892, S. 1379.

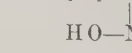
50 Thln. Wasser gelösten Chlorhydrat des β-Benzylhydroxylamins Bromwasser in kleinen Portionen und unter stetem Umrühren zusetzt, bis dasselbe im geringen Ueberschufs vorhanden ist. Das Bisnitrosylbenzyl scheidet sich dann als weifser, voluminöser Niederschlag ab. In gleicher Weise wird das *Bisnitrosyl-p-nitrobenzyl* durch Fällung des p-Nitrobenzylhydroxylaminchlorhydrats mit Bromwasser gewonnen. Der Niederschlag besteht aus einem Gemisch von p-Nitrobenzaldoxim und Bisnitrosyl-p-nitrobenzyl. Das durch Einwirkung von p-Brombenzylbromid auf Synbenzaldoxim dargestellte *p-Brombenzylisobenzaldoxim*,



krystallisirt in grofsen, schiefwinkeligen, bei 128° schmelzenden Tafeln und wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in *p-Brombenzylhydroxylamin*, $BrC_6H_4CH_2NHOH$, gespalten, welches ein weifses, in Wasser nicht, in Methylalkohol und heifsem Benzol leicht lösliches Pulver darstellt und aus diesen Lösungen in kleinen, unscharf bei 85° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das *Chlorhydrat*, $C_7H_9BrNOCl$, bildet kleine, glänzende, unter Zersetzung unscharf bei 188° schmelzende Blättchen. Bromwasser fällt aus der Lösung des p-Brombenzylhydroxylamins ein Gemisch von p-Brombenzaldoxim und *Bisnitrosyl-p-brombenzyl*, $(BrC_6H_4-CH_2NO)_2$, welches aus Chloroform in schönen, flächenreichen, wasserhellen, kurzen, unter Zersetzung nicht ganz scharf bei 137 bis 138° schmelzenden Prismen erhalten wird, durch Kochen mit Alkohol in 2 Mol. Oxim gespalten wird und beim mehrtägigen Stehen mit 10 proc. Natronlauge oder auch beim Erwärmen mit einer methylalkoholischen Natriumlösung unter Oximspaltung aufgelöst wird, wobei ein Gemisch von einem hoch schmelzenden und einem niedriger schmelzenden Oxim erhalten wird. Das hoch schmelzende Oxim besitzt die Syn-, das niedriger schmelzende die Anti-Configuration. Das so gewonnene *p-Brombenz-syn-aldoxim*,



krystallisirt aus Essigäther in breiten, glänzenden, bei 157° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen Nadeln, das *p-Brombenz-anti-aldoxim*,



aus Ligroin in farblosen, bei 108° schmelzenden, in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, äufserst leicht löslichen Nadeln. Das aus dem o-Nitrobenzylhydroxylamin gewonnene *Bisnitrosyl-o-nitrobenzyl*, $(NO_2C_6H_4CH_2NO)_2$, bildet ein in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlösliches weifses, bei 141° unter Zersetzung schmelzendes Pulver, welches aus heifsem Chloroform, worin es auch nur äufserst schwer löslich ist, in kleinen, gelblichen Blättchen krystallisirt. Durch kochende Salzsäure wird es nur sehr langsam in Aldehyd und Hydroxylamin gespalten, gegen wässerige Natronlauge ist es bedeutend weniger widerstandsfähig wie die entsprechende p-Bromverbindung. Beim Behandeln mit alkoholischem Natrium und Methyljodid wird es in die beiden von H. Goldschmidt und Rietschoten[1]) dargestellten N- und O-Methyläther des o-Nitrobenzaldoxims vom Schmelzp. 92° und 58° übergeführt. *Wt.*

Carl Kjellin. Ueber die Einwirkung von Brom auf β-Benzylhydroxylamine und die Constitution der Bisnitrosylbenzyle[2]). — Verf. hat den Einflufs der Concentration auf die Bildung von Bisnitrosylbenzylen und Oximen bei der Einwirkung von Brom auf die β-Benzylhydroxylamine quantitativ verfolgt und seine Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt:

Hydroxylaminchlorhydrat	Concentration	Bisnitrosyl Procent der Theorie		Oxim Procent d. Theorie		Niederschlag Procent d. Theorie		Gesammtausbeute, Niederschlag + Oxim in Lösg.	
o-Nitrobenzyl. . .	1 : 50	44;	45	—	—	93	—	—	—
„ . . .	1 : 100	20,8;	27,65	76,5	—	87,5	—	97,4	—
„ . . .	1 : 250	65;	65	—	—	—	—	—	—
p-Nitrobenzyl. . .	1 : 40	61;	—	—	—	—	—	—	—
„ . . .	1 : 100	70;	—	—	—	87	—	—	—
p-Brombenzyl . .	1 : 40	45;	—	—	—	—	—	—	—
„ . .	1 : 100	50,9;	52,4	46,7	—	—	89	97,5	—
„ . .	1 : 130	62,7;	—	—	—	87	—	—	—
β-Benzyl	1 : 40	76;	—	—	—	—	—	—	—
„	1 : 100	73;	—	—	—	—	—	—	—

Aus diesen Resultaten wird für den Reactionsverlauf folgende Gleichung abgeleitet:

$$(x + y)R.CH_2.NHOH + (x + y)Br_2 = xR.CH{:}N.OH + y_2(RCH_2NO)_2 + 2(x + y)HBr.$$

[1]) JB. f. 1893, S. 1416. — [2]) Ber. 30, 1969—1971.

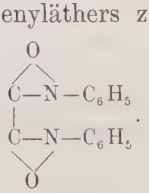
Die Bisnitrosyle zerfallen durch Einwirkung von Alkali selbst durch Kochen mit Alkohol in 2 Mol. Aldoxim. Beim Erwärmen mit Nitrobenzol gehen die Bisnitrosyle ziemlich glatt (zu 80 Proc.) in die Oxime über. Für die Oxim- bezw. Bisnitrosylbildung wird in erster Phase die Bildung von Benzylbromhydroxylamin angenommen, das dann im Sinne folgender Gleichungen zerfallen dürfte:

I. $R.CH_2NBr.OH = R.CH:N.OH + HBr$ (Oximbildung).

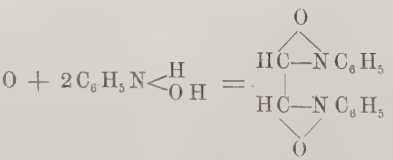
II. $R.CH_2N\langle \overset{Br}{O}\!\!-\!\!\underset{H}{\overset{H}{\square}}\!\!-\!\!\underset{Br}{O} \rangle N.CH_2R = R.CH_2N\langle \overset{O}{\underset{O}{\square}} \rangle N.CH_2R + 2HBr.$

Wie man sieht, veranschaulicht die zweite Gleichung sehr gut die schon von Behrend aufgestellte Constitutionsformel der Bisnitrosyle. *Mr.*

H. v. Pechmann. Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol [1]). — Pechmann erhielt durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf Diazomethan einen in goldgelben Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzp. 182 bis 183°, welchem die Formel eines Glyoxim-n-Phenyläthers zukommt:



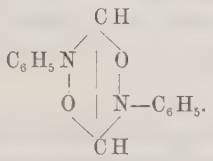
Dieser Formel entsprechend, zerfällt er mit Säuren in Glyoxal, $\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}$, und Phenylhydroxylamin, aus welchen Producten er auch synthetisch erhalten werden kann. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, lagert er sich in Oxanilid um. Die Reaction ist also als eine Oxydation des dem Diazomethan zu Grunde liegenden Radicals zu Glyoxal und gleichzeitige Reduction des Nitrosobenzols zu Phenylhydroxylamin aufzufassen. Der gleiche Körper entsteht nach Bamberger direct aus Phenylhydroxylamin und Formaldehyd [2]) wohl nach der Gleichung:



Mg.

[1]) Ber. **30**, 2461—2463. — [2]) Vierteljahrsschrift d. Züricher Naturf.-Ges. 1897, S. 178.

H. v. Pechmann. Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol[1]). — Aus einer Mittheilung von Pechmann über die Einwirkung von Nitrosobenzol auf Diazomethan geht mit Bestimmtheit hervor, dafs die Formulirung des Reactionsproductes als Glyoxim-α-Phenyläther zutrifft. Es kann durch Säuren oder Phenylhydrazin in Glyoxal resp. Glyoxalosazon einerseits, und Phenylhydroxylamin resp. p-Amidophenol andererseits gespalten werden. Es nimmt 2 At. Br auf und liefert ein ebenfalls aus Bromnitrosobenzol und Formaldehyd erhältliches Product. Es ist mit dem schon von Bamberger aus Formaldehyd und Nitrosobenzol erhaltenen Product identisch, entsteht aufserdem noch aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin. Von den noch möglichen Formeln ist nur noch die folgende einigermafsen in Betracht zu ziehen:



Mg.

S. Prokofjeff. Ueber neue Molekularverbindungen des o-Toluidinbromhydrats mit Benzol und Thiophen[2]). — Beim Erhitzen von o-Toluidinbromhydrat mit Allylbromid in Benzollösung scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus von der Zusammensetzung $7(C_7H_9N.HBr) + 2C_6H_6$. Da die Substanz durch alle Lösungsmittel zersetzt wird, so konnten Molekulargewichtsbestimmungen auf Grund von Schmelzpunktsdepression nicht gemacht werden. Im Vacuum verliert sie das gesammte Benzol, ist dagegen an der Luft ziemlich beständig. Sie ist in Wasser leicht löslich, doch tritt alsbald Zersetzung ein. Von anderen Molekularverbindungen unterscheidet sie sich, abgesehen von ihrer complicirten Zusammensetzung, dadurch, dafs es hier *das Salz des Amins* ist, welches in Verbindung tritt, und dafs die Verbindung nur in Gegenwart von Alkylbromiden und nur bei höherer Temperatur entsteht; beim Einleiten von HBr in die Benzollösung des Amins bildet sich nur das Bromhydrat. Das Radical des Bromids ist nur auf die Geschwindigkeit der Reaction von Einflufs; bei Anwendung von Alkyl*chloriden* und *-jodiden* erfolgt die Bildung einer Molekularverbindung nicht. Zur Bildung einer solchen erweist sich nur das o-Toluidinbromhydrat, nicht die p- und m-Verbindung

[1]) Ber. **30**, 2871—2882. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 87—90; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1028.

befähigt. Das o-Toluidinbromhydrat bildet ferner Molekularverbindungen mit *Thiophen*, $7C_7H_9N.HBr + 2C_4H_4S$, mit *Brombenzol*, $5C_7H_9N.HBr + C_6H_5Br$, und *Toluol*, $5C_7H_9N.HBr + C_7H_8$, die alle in stark lichtbrechenden Nadeln ausfallen. *Hr.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XVII. Orthotoluidin und Metatoluidin[1]). — Die Untersuchung betrifft die Umsetzung zwischen den Bromfettsäureestern und den Toluidinen. Der verzögernde Einfluſs des o-ständigen Methyls macht sich geltend. Namentlich tritt dieses hervor bei der Reaction zwischen Isovaleriansäureester und o-Toluidin. Um den bis jetzt nicht bekannten *α-o-Toluidoisovaleriansäureester*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH(CO.OC_2H_5).CH(CH_3)_2$, zu erhalten, muſste längere Zeit stark (170 bis 180°) erhitzt werden. Er siedet bei 282 bis 284° und erstarrt zu Krystallen vom Schmelzp. 30°. Die freie *Toluidovaleriansäure* schmilzt bei 101° und zerfällt beim Destilliren nach der Gleichung:

$$CH_3.C_6H_4.NH.CH.CH(CH_3)_2 = CO_2 + CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH(CH_3)_2.$$
$$\quad\quad\quad

$CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CONH_2$ (Schmelzp. 163°). Bei Einwirkung von p-Toluidin auf α-Brompropionsäureamid entstehen, wie bei Anwendung von Anilin, zwei Producte, bei niedriger Temperatur (80°) *α-Toluidopropionylamid*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH(CH_3).CONH_2$, welches bei 146° schmilzt und bei höherer Temperatur (180°) *α-Toluidopropionsäure-p-toluid*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.CH_3$, vom Schmelzp. 158°. Derselbe Körper wurde aus p-Toluidin und α-Chlorpropionsäure-p-toluid gewonnen. Weiter wurde noch dargestellt: *α-p-Toluidobuttersäureamid*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH(C_2H_5).CONH_2$ (Schmelzp. 138°), und *β-p-Toluidoisobuttersäureamid*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH(CH_3).CONH_2$ (Schmelzp. 144°). *Ht.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. Nitrotoluidin im Vergleich mit den Nitro- und Chloranilinen[1]). — Aus den Nitrotoluidinen und α-Bromfettsäureestern wurden folgende Toluidinosäureester erhalten: *2-Nitro-p-toluidino-α-propionsäureester*, $(NO_2)(CH_3).C_6H_3.NH.CH(CH_3).COOC_2H_5$, orangegelbe Prismen vom Schmelzp. 64°. *5-Nitro-o-toluidino-α-propionsäureester*, gelbe Prismen, die bei 103 bis 104° schmelzen. *5-Nitro-o-toluidinophenylessigester* krystallisirt in dicken, gelben Nadeln vom Schmelzp. 118,3°. *3-Nitro-p-toluidino-α-propionsäureester* bildet schöne orangefarbene Prismen vom Schmelzp. 62°. *3-Nitro-p-toluidinophenylessigester* krystallisirt in gelbrothen Warzen und schmilzt bei 106°. Der hemmende Einfluſs der Nitro-, Chlor- und Methylgruppen bei verschiedenen Stellungen auf die Ankettung der Säurereste wird besprochen. *Ht.*

R. Walther. Ueber isomere Amidine[2]). — Bei der Einwirkung von freiem p-Toluidin auf Methenyldiphenylamidin wurde ein gemischtes Amidin in Form weiſser Nadeln vom Schmelzp. 120° erhalten nach der Gleichung: (I.) $C_6H_5N:CH.NHC_6H_5 + CH_3.C_6H_4NH_2 = C_6H_5NH_2 + C_6H_5N:CH.NHC_6H_4.CH_3$. Die Wirkung des freien p-Toluidins beruht darauf, daſs es stärkere Basicität als Anilin besitzt. Unter dem Einfluſs von *salzsaurem Anilin* auf Methenyldi-p-tolylamidin beim Erhitzen in alkoholischer Lösung bildete sich ein *gemischtes Amidin* als salzsaures Salz in Gestalt weiſser Blättchen vom Schmelzp. 132°, während freies p-Toluidin in der Mutterlauge verblieb: (II.) $CH_3.C_6H_4N:CH.NHC_6H_4.CH_3 + C_6H_5NH_2.HCl = CH_3.C_6H_4.NH_2 + CH_3.C_6H_4N:CH.NHC_6H_5.HCl$. Das *Platinsalz* bildet gelbliche Blättchen mit grünlichem Schimmer. Das Amidin ist demnach stärker basisch als p-Toluidin.

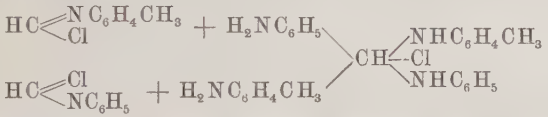
[1]) Ber. **30**, 2769—2775. — [2]) J. pr. Chem. [2] **55**, 41—48.

Es bleibt vor der Hand unentschieden, welche von den beiden Formeln (I.) und (II.) jedem der isomeren Amidine zukommt. Um hierüber Entscheidung zu treffen, wurden die folgenden Versuche unternommen. Aus Formanilid und p-Toluidin unter der Einwirkung von PCl_3 mufste das Amidin $C_6H_5NH.CH:NC_6H_4CH_3$, aus Formotoluid und Anilin das Amidin $CH_3.C_6H_4NH.CH:NC_6H_5$ entstehen. Es zeigte sich aber, dafs die beiden entstehenden Amidine von den oben beschriebenen, die durch Verdrängung gewonnen waren, verschieden sind. Das aus Formotoluid und Anilin entstehende *Amidin* bildet seideglänzende, weiche, weifse Nadeln vom Schmelzp. 98°, sein Platinsalz bildet gelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 207°, das aus Formanilid und p-Toluidin entstehende *Amidin* stellt kleine, harte Prismen vom Schmelzp. 102° dar, sein Platinsalz, aus Eisessiglösung niedergeschlagen, bildet hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 218°. Die Verschiedenheit beider Körper wird aufserdem erwiesen durch ihre verschiedene Löslichkeit in Petroläther, worin die Verbindung vom Schmelzp. 102° schwerer löslich ist. Von den vorliegenden vier isomeren Methenylphenyl-p-tolylamidinen werden sicher zwei structurverschieden sein, während die beiden anderen vielleicht als physikalisch- oder als stereochemisch isomer anzusprechen sind. Weitere Untersuchungen zur Aufklärung dieses Punktes, auch betreffs der Möglichkeit, das eine Amidin in das andere überzuführen, sowie die Erforschung der zahlreichen mit den Methenylphenyl-p-tolylamidinen isomeren Körper verschiedener Structur wird demnächst Hr. Zwingenberger unternehmen. — Die oben beschriebenen, mit Hülfe von PCl_3 gewonnenen Methenylphenyltolylamidine bieten ein volles Analogon zu den von v. Pechmann[1]) erhaltenen Benzenylphenyltolylamidinen. Dieselben werden von v. Pechmann für identisch gehalten und zeigen eine Verschiedenheit in ihren Derivaten. Der Verfasser erlaubt sich auf Grund der von ihm nachgewiesenen Verschiedenheit seiner Methenylphenyltolylamidine den Rückschlufs, dafs auch die beiden Benzenylphenyltolylamidine v. Pechmann's trotz ihrer grofsen äufseren Aehnlichkeit und trotz des Zusammenfallens ihrer Schmelzpunkte verschiedene Körper oder Gemische isomerer Amidine vorstellen. *Hr.*

H. L. Wheeler. On the Non-existence of four Methenylphenylparatolylamidines[2]). — Walther (vgl. vorstehendes Ref.) beschreibt die Darstellung von vier isomeren Methenylphenyl-p-

[1]) Ber. **27**, 1700; **28**, 870, 2363. — [2]) Amer. Chem. J. **19**, 367—374.

tolylamidinen. Es existirt in Wirklichkeit nur eins. Das durch Erhitzen von Methenyldiphenylamidin mit Paratoluidin erhaltene, bei 120° schmelzende Product ist ein nur unreines Methenyldiphenylamidin, dessen Schmelzpunkt durch Krystallisation aus Ligroin auf 135 bis 136° gesteigert werden kann. Ebenso ist das durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Methenyldi-p-tolylamidin mit salzsaurem Anilin entstehende Product vom Schmelzp. 132° nur unreines Methenyldi-p-tolylamidin. Durch wiederholtes Krystallisiren aus Petroläther steigt der Schmelzpunkt auf 140°. Beim Behandeln eines Gemisches von p-Formtoluid und Anilin mit Phosphortrichlorid, sowie eines Gemisches von Formanilid und p-Toluidin mit Phosphortrichlorid sollen zwei isomere Körper entstehen, von denen der eine bei 98°, der andere bei 102° schmilzt. Indessen wird beide Male dasselbe Methenyl-p-tolylamidin (Schmelzp. 104°) gebildet, das aus verdünnter Lösung in Prismen, bei schneller Ausscheidung in Nadeln krystallisirt. Die Löslichkeit der Nadeln und Prismen ist dieselbe. Die Bildung dieses Körpers nach beiden Methoden ist so zu erklären, dafs zunächst eine Addition und dann eine Abspaltung von Salzsäure stattfindet:



Ob bei der HCl-Abspaltung der Wasserstoff vom Anilin- oder Toluidinrest genommen wird, bleibt dahingestellt. *Bru.*

Das der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. patentirte Verfahren[1]) zur *Trennung der Dehydrothio-p-toluidin- von der Primulinsulfosäure* beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Ammoniumsalze der Sulfosäuren des Dehydrothio-p-toluidins und der Primulinbase. Das beim Verschmelzen des p-Toluidins mit Schwefel entstehende Basengemisch wird direct bei mäfsiger Temperatur sulfurirt und das Sulfurirungsproduct heifs in Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das *Ammoniumsalz der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure* fast quantitativ aus, während das *Ammoniumsalz der Primulinsulfosäure* in Lösung bleibt und ausgesalzen werden mufs. *Wt.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXIV. Das Benzylamin[2]). — Die Reaction zwischen Benzylamin und Brom-

[1]) Patentbl. **18**, 321; D. R.-P. Nr. 92011. — [2]) Ber. **30**, 3169—3173.

fettsäureester findet in normaler Weise und mit guter Ausbeute statt. Neu beschriebene Verbindungen sind: *Benzylaminopropionsäureester*, $C_6H_5.CH_2.NH.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$, siedet zwischen 265 bis 275°, *Benzylaminobuttersäureester* bei 275 bis 285° und *Benzylaminoisovaleriansäureester* bei 274 bis 276°. Beim Destilliren der letztgenannten treten weifse Blättchen auf, die bei 102 bis 103° schmelzen und sich als *Benzylamincarbonat*, $(C_6H_5.CH_2.NH_2)_2 H_2CO_3$, erwiesen. *Ht.*

A. Ladenburg und W. Herz. Ueber die Benzylimide der Aepfelsäure[1]). — Giustiniani[2]) hat vor einigen Jahren beim Erhitzen von saurem äpfelsaurem Benzylamin zwei isomere Benzylimide der Aepfelsäure von verschiedenem Schmelzpunkt und verschiedenem Drehungsvermögen erhalten. Bei einer Wiederholung dieser Versuche fanden die Verfasser, dafs das schwerer lösliche und schwächer drehende Imid bei der Reinigung durch Umkrystallisiren sein Drehungsvermögen vollständig verliert. Es entsteht also bei der genannten Reaction nur *ein* actives Benzylimid und aufserdem wegen der hohen Temperatur das Benzylimid der inactiven Aepfelsäure. Das active Imid schmilzt bei 102° und giebt bei der Zerlegung active Aepfelsäure; das inactive schmilzt bei 112° und liefert inactive Aepfelsäure. *O. H.*

C. Paal und H. Sprenger. Ueber p-Nitrobenzylbasen[3]). — Die Einwirkung des p-Nitrobenzylchlorids auf primäre, aliphatische Amine geht in concentrirter, alkoholischer Lösung glatt vor sich. Während beim Anilin und den höher molekularen aliphatischen Aminen als Hauptproduct die secundäre Base gebildet wird, macht sich die Bildung der tertiären Basen mit abnehmendem Molekulargewicht der Amine in immer höherem Grade bemerklich, bis beim Methylamin das tertiäre Bis-p-nitrobenzylmethylamin sogar als Hauptproduct erscheint. Die secundären aliphatischen p-Nitrobenzylamine bilden in freiem Zustande dickflüssige, gelbliche Oele und liefern beständige, gut krystallisirende Salze. Die tertiären Amine krystallisiren gut und zeigen nur ganz schwach basische Eigenschaften, da ihre Lösung in concentrirten Mineralsäuren durch Wasser unter Abscheidung des freien Amins zersetzt wird. Auf Grund ihrer verschiedenen Basicität ist die Trennung der secundären von den gleichzeitig auftretenden tertiären Basen ohne Schwierigkeit auszuführen. — *p-Nitrobenzylmethylamin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.CH_3$, ist ein gelbliches, dickflüssiges, leicht lös-

[1]) Ber. **30**, 1582—1584. — [2]) JB. f. 1892, S. 1777. — [3]) Ber. **30**, 61—70.

liches Oel. Das *Hydrochlorid*, $C_8H_{10}N_2O_2.HCl$, bildet aus Alkohol lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 219°. — Das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{10}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$, kleine, bei 220° schmelzende, gelbrothe Täfelchen aus Alkohol. — Das in kaltem Alkohol nur wenig lösliche *Oxalat*, $C_8H_{10}N_2O_2.C_2H_2O_4$, ist leicht löslich in heifsem Wasser und bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 188°. — *Bis-p-Nitrobenzylmethylamin*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.CH_3$, ist leicht in heifsem, mäfsig in kaltem Alkohol löslich und bildet gelbe, lange, bei 104° schmelzende Nadeln. — *p-Nitrobenzyläthylamin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_2H_5$, ist ein gelbes, dickes Oel, mit organischen Mitteln, Ligroin ausgenommen, in jedem Verhältnifs mischbar. Sein *Hydrochlorid*, $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$, krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Spiefsen vom Schmelzp. 226°. Das *Platindoppelsalz*, $(C_9H_{12}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$, bildet kleine, glänzende, rothgelbe Krystalle aus verdünntem Alkohol. Das *Oxalat*, $C_9H_{12}N_2O_2.C_2H_2O_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen, bei 207° schmelzenden Tafeln. — *Bis-p-Nitrobenzyläthylamin*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_2H_5$, bildet aus Aether grofse, durchsichtige, orangerothe, rhomboëderähnliche Krystalle, aus Alkohol gelbe Tafeln vom Schmelzp. 68°. — *p-Nitrobenzylpropylamin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_3H_7$, schwer bewegliches, gelbes Oel. Das *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl$, ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 225°. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$, feine, gelbe, bei 177° schmelzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Das *Oxalat*, $C_{10}H_{14}N_2O_2.C_2H_2O_4$, weifse, glänzende, bei 228° schmelzende Blättchen, schwer löslich in Alkohol, leicht in heifsem Wasser. — *Bis-p-nitrobenzylpropylamin*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_3H_7$, schwach bräunlichgelb gefärbte, tafelförmig geschichtete Nadeln vom Schmelzp. 77° aus verdünntem Alkohol. — *p-Nitrobenzyl-i-amylamin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_5H_{11}$, ist ein dickliches, gelbes Oel. Das *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{18}N_2O_2.HCl$, krystallisirt aus Aetheralkohol in grofsen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 204°. *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{18}N_2O_2.HCl)_4PtCl_4$, orangefarbene, bei 206° schmelzende Tafeln aus verdünntem Alkohol. *Oxalat*, $C_{12}H_{18}N_2O_2.C_2H_2O_4$, glänzende, weifse Blättchen, vom Schmelzp. 223° aus verdünntem Alkohol. *Pikrat*, $C_{12}H_{18}N_2O_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, ist mäfsig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, bildet aus verdünntem Alkohol gelbe, verfilzte Nadeln, vom Schmelzp. 144°. *p-Amidobenzyl-i-amylamin*, $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_5H_{11}$, wird aus der Nitroverbindung mittelst Zinkstaub in essigsaurer Lösung bei einer Temperatur unter 30° erhalten. Es ist

ein gelbes, stark basisches, leicht veränderliches Oel, welches sich bei Destillation im Vacuum zersetzt. Sein *Hydrochlorid* bildet gelb gefärbte, sehr leicht zersetzliche Flocken. — *Bis-p-nitrobenzyl-i-amylamin*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_5H_{11}$, entsteht in fast quantitativer Ausbeute, wenn man auf p-Nitrobenzylchlorid (2 Mol.) Amylamin (etwas mehr als 1 Mol.) in siedender alkoholischer Lösung einige Stunden einwirken läfst, bildet orangerothe, flache Nadeln, welche bei 57° schmelzen. Ist aufser in Ligroin in den meisten organischen Mitteln leicht löslich. — *p-Nitrobenzylallylamin*, $NO.C_6H_4.CH_2.NH.C_3H_5$, ist ein gelbes Oel, dessen *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{12}N_2O_2.HCl$, aus Alkoholäther in weifsen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 226° krystallisirt. *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{12}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$, rothgelbe Prismen vom Schmelzp. 174° aus Alkohol. *Oxalat*, $C_{10}H_{12}N_2O_2.C_2H_2O_4$, weifse, bei 224° schmelzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. *Pikrat*, $C_{10}H_{12}N_2O_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol, Schmelzp. 146°. Die durch Reduction erhaltene *Amidobase* ist ein leicht veränderliches, gelbes Oel, welches bei der Destillation Allylamin abspaltet. — *Bis-p-nitrobenzylallylamin*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_3H_5$, krystallisirt in gelblichen, bei 46° schmelzenden Nadeln, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin löslich. — p-Nitrobenzylanilin, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$ [1]), orangefarbene Prismen aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 72°. — *Bis-p-nitrobenzylanilin*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_6H_5$, krystallisirt aus heifsem Eisessig in grünlichgelben, gerippten Tafeln vom Schmelzp. 169°. — *p-Amidobenzylanilin*, $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$ [2]), konnte durch Reduction der Nitrosoverbindung mittelst Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung nicht rein erhalten werden, ebenso wenig durch Reduction mit Eisenfeile und Essigsäure. Durch Reduction mit Aluminiumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung wurde ein Oel erhalten, das nach längerem Stehen geringe Mengen von Krystallen absetzte, die bei 49 bis 50° schmelzen und sich in Aether, Alkohol, Benzol und verdünnten Mineralsäuren leicht lösten. Bei der Destillation im Vacuum zersetzt sich die Base. Ihr *Hydrochlorid*, $C_{13}H_{14}N_2.2HCl$, ist eine gelbe, körnige, amorphe Masse, wenig in heifsem Alkohol, leicht in Wasser löslich. *Hr.*

C. Paal u. H. Poller. Ueber die Einwirkung des o-Nitrobenzylchlorids auf Hydroxylamin [3]). — Auch bei Anwendung eines

[1]) Strakosch, Ber. **6**, 1056. — [2]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 87934; JB. f. 1896, S. 1131. — [3]) Ber. **30**, 58—60.

gewissen Ueberschusses von Hydroxylamin entsteht bei dieser Reaction stets als Hauptproduct *β-Bis-o-nitrobenzylhydroxylamin*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2:N.OH$, welches aus verdünntem Alkohol in gerippten Krystallen vom Schmelzp. 124°, aus Eisessig in gelben, durchsichtigen Tafeln krystallisirt. Die Base ist in Wasser und Ligroin fast gar nicht, mäfsig in Aether, leichter in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig löslich. Ihr *Hydrochlorid*, weifse, in Alkohol schwer lösliche Nadeln, wird durch Wasser zersetzt. Mit Essigsäureanhydrid wird die *Acetylverbindung*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.OC_2H_3O$, erhalten, welche aus Benzol-Ligroin farblose, gezähnte Krystalle bildet, wenig in Aether, leichter in heifsem Alkohol, Chloroform und Benzol löslich ist und bei 134° schmilzt. — Durch Reduction der Dinitroverbindung mittelst Zinkstaub und Salzsäure bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur entsteht *Bis-o-amidobenzylhydroxylamin*, $(NH_2.C_6H_4.CH_2)_2N.OH$, welches aus Alkohol in schwach gefärbten, flachen Nadeln vom Schmelzp. 142° krystallisirt und in den gewöhnlichen Mitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich ist. Die Base bildet mit Säuren beständige Salze. — Salpetrige Säure oxydirt das Bis-o-nitrobenzylhydroxylamin zu *o-Nitrobenzyl-o-nitroisobenzaldoxim*:

$$NO_2.C_6H_4.CH_2.N\text{—}CH.C_6H_4NO_2.$$
$$\qquad\qquad\quad\diagdown\diagup$$
$$\qquad\qquad\quad O$$

Die Verbindung bildet aus Alkohol gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 150°. *Hr.*

Carl Kjellin und K. G. Kuylenstjerna. Ueber β-o-Nitrobenzylhydroxylamin [1]). — Unter Bezugnahme auf die Abhandlung von Paal und Poller [2]) theilen die Verfasser die nachfolgenden Beobachtungen mit. *β-o-Nitrobenzylisobenzaldoxim*:

$$C_6H_5.CH\text{—}N.CH_2.C_6H_4.NO_2,$$
$$\qquad\diagdown\diagup$$
$$\qquad O$$

wurde durch Nitrobenzyliren des Synbenzaldoxims dargestellt. Es bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 104 bis 105°, ist leicht löslich in Benzol und Alkohol, sehr schwer in Ligroin. Durch zehn Minuten langes Kochen mit 20 proc. Salzsäure, bis vollständige Lösung eingetreten ist, wird der Körper glatt gespalten. Beim Erkalten krystallisirt das *Hydrochlorid* des *β-o-Nitrobenzylhydroxylamins*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.OH.HCl$, in langen, fast farblosen, unscharf bei 185° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

[1]) Ber. **30**, 517—518. — [2]) Siehe vorstehendes Referat.

Es ist in kalter Salzsäure schwer löslich, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol, reducirt Fehling'sche Lösung. Die freie *Base* krystallisirt aus Benzol in farblosen, seideglänzenden Nadeln, ist in heifsem Wasser nur sehr wenig löslich, schmilzt bei 70°, wird bei 140° dunkelblau und bräunt sich beim Aufbewahren. Bei Zusatz von Phenylisocyanat zu der Benzollösung der Base scheidet sich sofort *Phenyl-o-nitrobenzyloxyharnstoff*, $NO_2 . C_6H_4CH_2 . N(OH) . CO . NHC_6H_5$, aus, welcher aus Benzol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 141° krystallisirt. o-Nitrobenzyl-o-nitroisobenzaldoxim wird durch Salzsäure viel schwerer gespalten. *Hr.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XIX. Metaxylidin im Vergleich mit Anilin und den Toluidinen[1]). — Bei der Umsetzung mit Bromfettsäureester zu Xylidosäureester widersetzt sich das m-Xylidin, $CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$, der Kohlenstoff-Stickstoffverkettung in noch höherem Grade als o-Toluidin. Isolirt wurden folgende Ester: *Xylido-α-propionsäureester*, $(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . CH(CH_3) . CO_2C_2H_5$, welcher in grofsen Prismen vom Schmelzp. 42° krystallisirt. *Xylido-α-buttersäureester* ist flüssig und siedet bei 285 bis 290°. *o-Xylidophenylessigsäureester*, kleine Stäbchen, die bei 90,5° schmelzen. Mit Bromisovaleriansäureester fand die Umsetzung in so geringem Grade statt, dafs eine Isolirung des Productes sich nicht verlohnte. *Ht.*

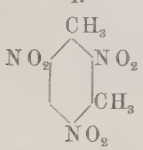
Wilhelm Vaubel. Ueber die Gehaltsbestimmung der Handelsxylidine[2]). — Im Handelsxylidin, das aus α-Amino-o-xylol, β-Amino-o-xylol, α-Amino-m-xylol, β-Amino-m-xylol und Amino-p-xylol besteht, bilden die beiden vom m-Xylol sich ableitenden Basen den Hauptbestandtheil; häufig wird ein an α-Amino-m-xylol (asymmetrischem m-Xylidin) reiches Product verlangt. Die Bestimmung geschieht durch Fällen mit Essigsäure oder auch mit Salzsäure; letzteres Verfahren giebt meist unrichtige Resultate; ersteres ist ungenau, da sich neben dem essigsauren Salz der zu fällenden Base auch die Acetverbindung derselben und auch die Acetate und Acetylverbindungen der Isomeren theilweise ausscheiden. Unter diesen ist β-Amino-m-xylol kaum anwesend (da das Acetat löslicher ist) und es läfst sich durch Bromirung des ausgeschiedenen Acetates leicht das Vorhandensein der übrigen Isomeren nachweisen, da diese beim Bromiren vier Atome Brom verbrauchen, die vom m-Xylol sich ableitende Base aber nur zwei. Eine directe Titrirung der gemischten Xylidine mit Bromlauge ist wegen Oxydation zu Farbstoffen und entsprechendem Mehrverbrauch an

[1]) Ber. **30**, 2476—2480. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **36**, 285—289.

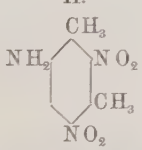
Bromlauge unthunlich. Hingegen giebt die Titration der abgeschiedenen Acetate mit Bromlauge Aufschlufs, ob reines asymmetrisches Metaxylidin vorliegt, da bei Anwesenheit der Isomeren mehr Brom verbraucht wird. Aus dem Mehrverbrauch läfst sich die Menge der Verunreinigung leicht berechnen. Man thut am besten, wenn beigemengte Acetverbindung in Frage kommt, die Salzmasse zu verseifen, wozu zehn Minuten langes Kochen mit Salzsäure genügt, und erst dann die Bromirungsprobe anzustellen. *Bl.*

A. Miolati und A. Lotti. Ueber Darstellung des benachbarten m-Xylidins[1]). — Um das benachbarte m-Xylidin rein und frei von isomeren Verbindungen zu erhalten, wird m-Xylol durch energisches Behandeln in das von Luhmann, Bussenius und Eisenstock erhaltene Trinitro-m-xylol (I.) übergeführt, welches durch Schwefelwasserstoff in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung in ein Gemenge eines Monamins (II.) und eines Diamins (III.) verwandelt wird:

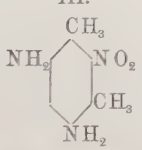
I.



II.



III.



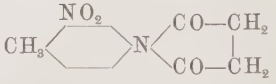
Das Monamin ist wenig löslich in verdünnter Salzsäure, das Diamin leicht löslich in demselben Mittel, so dafs durch fractionirte Lösung und Fällung die Trennung gelingt. Durch Behandeln mit Schwefelammonium im geschlossenen Rohre bei 100° kann das Monamin in das Diamin übergeführt werden. Letzteres wird sowohl durch nitrose Dämpfe in siedender alkoholischer Lösung, als auch durch Behandlung seines Sulfats mit Aethylnitrit und darauf folgendes Kochen in *Nitro-m-xylol*, ein gelbes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, verwandelt, welches schwerer als Wasser ist. Durch Reduction mit Essigsäure und Eisen erhält man aus dem Nitro-m-xylol das *benachbarte m-Xylidin*, welches durch seinen Siedep. 210 bis 212° und den Schmelzpunkt seines Acetylderivates identificirt werden kann. — Bei Nitrirung des p-Tolylsuccinimids (IV.) durch rauchende Salpetersäure wurde eine in hell orangefarbenen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzp. 137° erhalten, deren Constitution (V.) durch Spaltung mit Kalihydrat ermittelt wurde:

---

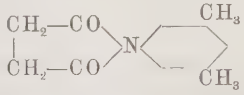
[1]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 293.

IV.

V.



Die Nitrogruppe war in o-Stellung zur CH_3-Gruppe getreten, während beim Nitriren von Acetyl- oder Benzoyl-p-toluidin Derivate der Base $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NO_2)[1.3.4]$ erhalten wurden. Dieses Resultat veranlafste den Versuch, das Succinimid



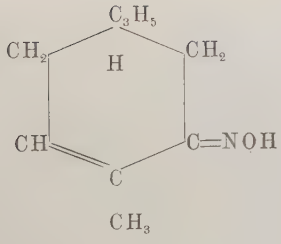
zu nitriren, um dadurch zu einem Nitroderivat des symmetrischen m-Xylidins und weiterhin zum benachbarten m-Xylidin zu gelangen. Es wurden zwei Nitroproducte erhalten, deren eines durch Spaltung ein bisher nicht bekanntes Nitroxylidin lieferte. *Hr.*

P. Cazeneuve u. Moreau. Sur quelques urées symétriques aromatiques nouvelles [1]). — In einer früheren Mittheilung [2]) wurde eine einfache Methode angegeben, nach welcher verschiedene symmetrische Harnstoffe dargestellt wurden. Diese Methode besteht in dem einstündigen Kochen von Guajacolcarbonat mit 3 Thln. einer aromatischen Base. — 1. *Dipseudocumylharnstoff*, $CO[\overset{5}{N}H.C_6H_2(\overset{1.2.4}{C}H_3)_3]_2$, weifse Nadeln, unlöslich in Wasser, Benzol und kaltem Alkohol, ein wenig löslich in Aether und Chloroform, verflüchtigt sich bei 280°, ohne zu schmelzen. — 2. *Dixylylharnstoff*, $CO[\overset{4}{N}H.C_6H_3(\overset{1.2}{C}H_3)_2]_2$, erhalten aus α-Xylidin, $\overset{4}{N}H_2.C_6H_3(\overset{1.2}{C}H_3)_2$, krystallisirt aus dem siedenden Alkohol in Nadeln, löslich in Chloroform, Benzol, Nitrobenzol, unlöslich in Wasser und Aether, schmilzt bei 234 bis 235°. *Dixylylharnstoff*, $CO[\overset{3}{N}H.C_6H_3(\overset{1.2}{C}H_3)_2]_2$ und $CO[\overset{4}{N}H.C_6H_3.\overset{1.2}{C}H_3]_2$(?), aus o-Xylidin, $\overset{3}{N}H_2.C_6H_3.(\overset{1.2}{C}H_3)_2$, bei der Krystallisation aus dem siedenden Alkohol erhält man zwei Fractionen, die erste Fraction ist löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol, sie ist unlöslich in Wasser und Aether, schmilzt bei 240 bis 241°; die zweite Fraction ist löslicher in Alkohol und ziemlich löslich in Aether, sie schmilzt bei 207 bis 209°. *Dixylylharnstoff*, $CO[\overset{2}{N}H.C_6H_3(\overset{1.4}{C}H_3)]_2$, aus p-Xylidin, $\overset{2}{N}H_2.H_3C_6(\overset{1.4}{C}H_3)_2$, unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Benzol, Aether, sehr wenig löslich in Chloroform, mehr löslich in Nitrobenzol, bei

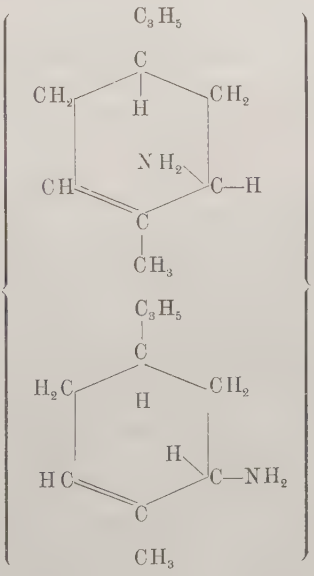
[1]) Compt. rend. **124**, 1102—1104. — [2]) Daselbst **122**, 1130.

285° verflüchtigt er sich, ohne zu schmelzen. — 3. *Di-p-anisylharnstoff*, $CO[\overset{4}{N}H.C_6H_4(O\overset{1}{C}H_3)]_2$, aus p-Anisidin, $\overset{4}{N}H_2.C_6H_4(O\overset{1}{C}H_3)$, weifse Nadeln, wenig löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether, ziemlich löslich in Nitrobenzol, schmilzt bei 231 bis 232°. — Aus o-Anisidin wurde ebenfalls ein Harnstoff dargestellt, welcher bei 182 bis 183°, nicht aber bei 174°, wie es Mühlhäuser angiebt, schmilzt. Aus den Metaxylidinen und Naphtylaminen wurden ebenfalls symmetrische Harnstoffe dargestellt. — Cazeneuve und Moreau schliefsen aus ihrer Untersuchung, dafs die beste Methode zur Darstellung der symmetrischen Harnstoffe in der Einwirkung von primären Basen auf die Kohlensäureester der Phenole und namentlich auf das Guajacolcarbonat besteht. *Wr.*

Heinrich Goldschmidt und Armin Fischer. Ueber die isomeren Carvylamine[1]). — Heinrich Goldschmidt und A. Fischer greifen auf die vor vier Jahren von Goldschmidt und Weifs gemachte Beobachtung zurück, dafs das Carvonoxim bei der Reduction zwei isomere Carvylamine ergiebt. Entgegen den Bemerkungen von Wallach und Heusler[2]) (sowie des Letzteren Buch „Die Terpene“) konnte die Existenz von sechs isomeren Carvylaminen nachgewiesen werden. Das rechts-Carvoxim:



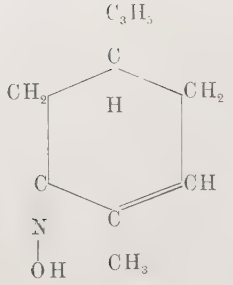
liefert



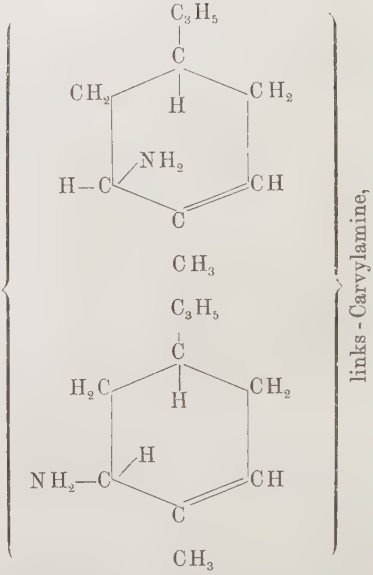
rechts-Carvylamine.

[1]) Ber. **30**, 2069—2075. — [2]) Ann. Chem. **275**, 118.

Das links-Carvoxim:



liefert



links-Carvylamine,

da bei der Reduction ein neues asymmetrisches C-Atom erzeugt wird. Die einander entsprechenden Derivate der rechts- und links-Carvylamine vereinigen sich paarweise zu racemischen Formen. Bisher wurden die Benzoylderivate der sechs möglichen Körper isolirt. Benzoyl-α-rechts-carvylamin schmilzt bei 169°, ergiebt

$$[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{p\,.\,d\,.\,l}, \quad [\alpha]_D = -\,91{,}9,$$

ist also *linksdrehend*. Der gleichfalls dargestellte α-rechts-Carvylharnstoff schmilzt bei 187°. Benzoyl-β-rechts-Carvylamin schmilzt bei 103°, ist leichter löslich als die α-Verbindung und wurde durch Benzoyliren des schwer löslichen Antheils von rechts-Carvylaminnitrat hergestellt. Die Verbindung dreht fast doppelt so stark nach rechts, als das isomere nach links. Die Trennung der isomeren links-Carvylamine erfolgte gleichfalls mittelst der Nitrate. Das Benzoyl-α-links-carvylamin schmilzt bei 169°, $[\alpha]_D = 92{,}6$. Das Benzoyl-α-links-carvylamin dreht also so viel nach rechts, als das rechts-Isomere nach links. Das Benzoyl-β-links-carvylamin, Schmelzp. 103°, dreht ungefähr doppelt so stark nach links, also etwa eben so viel als das β-rechts-Isomere nach rechts. Durch Zusammenkrystallisiren zweier entgegengesetzt drehender Isomeren wird das entsprechende racemische Carvylamin erhalten.

Racemisches Benzoyl-α-carvylamin schmilzt bei 141°, racemisches Benzoyl-β-carvylamin bei 140° und ist leichter löslich als die α-Verbindung. Das Gemenge beider schmilzt bei 132°. Eine Verbindung von α-rechts- und β-links-Isomeren konnte bisher nicht aufgefunden werden. *Mg.*

P. Schwarz[1]) berichtete über ein neues, von ihm *Cosaprin* benanntes Antipyreticum. Dasselbe ist die *Acetylverbindung des sulfanilsauren Natriums*, deren Darstellung schon von Nietzki und Benckiser[2]) versucht worden ist. Schwarz fand, dafs die Acetylirung des sulfanilsauren Natriums schon mit hochprocentiger Essigsäure gelingt und hat sich die Reindarstellung dieser Acetylverbindung des sulfanilsauren Natriums, welche unter dem Namen *Cosaprin* als Antipyreticum Verwendung finden soll, patentiren lassen. In reinem Zustande stellt die *Acetylverbindung des sulfanilsauren Natriums*, $C_6H_4[-NH(COCH_3), -SO_3Na]$, eine weifse Masse von kleinkrystallinischem Gefüge dar, welche in Wasser äufserst leicht, in Alkohol schwieriger, in Aether so gut wie nicht löslich ist. Sie scheidet erst bei anhaltendem Kochen mit Säuren nach dem Erkalten Sulfanilsäure ab, unter Entwickelung von Essigsäure; bei Gegenwart von Alkohol bildet sich Essigäther. *Wt.*

Das F. Hoffmann-La Roche u. Co. in Basel[3]) patentirte *Verfahren zur Darstellung von acetsulfanilsaurem Natrium in reinem Zustande* beruht darauf, dafs das bei der Acetylirung des sulfanilsauren Natriums mit Eisessig nach der Gleichung $C_6H_4(-NH_2, -SO_3Na) + CH_3COOH = C_6H_4(-NHCOCH_3, -SO_3Na) + H_2O$ sich bildende *acetsulfanilsaure Natrium* durch anfängliches Behandeln mit wenig heifsem Wasser von den geringen Mengen ihm anhaftender Sulfanilsäure und essigsaurem Natrium befreit wird. Die freie Sulfanilsäure bleibt dabei ungelöst und aus der erkalteten, wässerigen Lösung wird das acetsulfanilsaure Natrium mit 98- bis 99proc. Alkohol gefällt. Statt mit Alkohol kann die Fällung auch mit Alkohol unter Zusatz von Aether vorgenommen werden, nur mufs dann das essigsaure Natrium dem Reactionsproducte vor dem Lösen in Wasser durch Kochen mit Weingeist entzogen werden. Das reine acetsulfanilsaure Natrium stellt eine weifse, in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche, mikrokrystallinische, hygroskopische Masse dar. Es soll als Antipyreticum Verwendung finden und hat dem Antifebrin

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. **36**, 95. — [2]) JB. f. 1884, S. 1328; Ber. **17**, 707. — [3]) Patentbl. **18**, 459; D. R.-P. Nr. 92796.

gegenüber den Vortheil, dafs es wasserlöslich ist und daher viel rascher wirkt. *Wt.*

C. Paal u. Leop. Lowitsch[1]) berichteten im Anschlufs an die Untersuchungen von C. Paal und F. Kretschmer[2]), sowie an die von C. Paal und H. Jaenicke[3]) über die *Benzylsulfaminsäure und Derivate der Benzylsulfnitrosaminsäure*. Sie erhielten *amidosulfosaures Benzylamin*, $NH_2SO_3H.NH_2C_7H_7$, durch Erwärmen der in Alkohol suspendirten Amidosulfosäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzylamin in weifsen, atlasglänzenden, bei 121° schmelzenden, in Wasser und heifsem Alkohol sehr leicht löslichen Blättern. Beim halbstündigen Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Benzylamin im geschlossenen Rohre auf 200° verwandelt sich das Salz in das schöne, lange, zu Drusen vereinigte, bei 179° schmelzende, Prismen bildende *benzylsulfaminsaure Benzylamin*, $C_6H_5CH_2NHSO_3H.NH_2C_7H_7$, welches in Wasser und Alkohol erheblich schwerer löslich ist, als das amidosulfosaure Benzylamin. Beim Behandeln in wässeriger Lösung mit Chlorbaryum geht es in *benzylsulfaminsaures Baryum*, $(C_7H_7NHSO_3)_2Ba$, über, welches in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leichter, in Alkohol leicht löslichen Tafeln krystallisirt. Die freie *Benzylsulfaminsäure*, $C_6H_5CH_2NHSO_3H$, wird durch Zersetzen des benzylsulfaminsauren Benzylamins mit Salzsäure und Krystallisiren aus Aether-Alkohol in schönen, weifsen, bei 194° unter Zersetzung schmelzenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast nicht löslichen Nadeln gewonnen. Durch längeres Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren wird sie in Benzylamin und Schwefelsäure gespalten. Das *Silbersalz*, $C_7H_8NSO_3Ag$, durch Fällen der Säure in wässeriger Lösung mit Silbercarbonat dargestellt, bildet wenig lichtbeständige, weifse, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. *Benzylsulfnitrosaminsaures Kalium*, $C_7H_7N(-NO, -SO_3K)$, wird durch Eintragen von Kaliumnitrit in stark abgekühlte, in wenig Wasser suspendirte Benzylsulfaminsäure in kleinen, derben, weifsen Krystallen erhalten, welche in völlig trockenem Zustande bei der geringsten Erschütterung explodiren, in feuchtem oder lufttrockenem Zustande sich langsam zersetzen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich sind. Das analog dem Kaliumsalz dargestellte *benzolsulfnitrosaminsulfosaure Natrium*, $C_7H_7N(NO, -SO_3Na)$, bildet weifse, glitzernde, nach einiger Zeit sich gelblich färbende, in Wasser noch leichter, als wie das Kaliumsalz, lösliche

[1]) Ber. 30, 869. — [2]) Ber. 27, 1241. — [3]) Ber. 28, 3160.

Kryställchen. Mit den Salzen der Erdalkali- und Schwermetalle geben die benzolsulfnitrosaminsauren Alkalisalze keine Fällungen, beim Erwärmen in wässeriger Lösung zerfallen sie in Benzylalkohol, Kalium-(Natrium-)bisulfat und Stickstoff. Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt auf benzylsulfnitrosaminsaures Kalium unter Bildung von Benzyljodid, Stickstoff und Kaliumbisulfat, Aethylalkohol unter Bildung von Benzyläther, Stickstoff und Kaliumbisulfat ein. Aus dem Kaliumsalz die freie Benzylsulfonitrosaminsäure selbst zu erhalten, gelang nicht. *Benzylsulfnitrosaminsaures i-Amylamin*, $C_7H_7N(NO, -SO_3H.NH_2C_5H_{11})$, durch Umsetzung von benzylsulfnitrosaminsaurem Natrium mit salzsaurem Amylamin in möglichst concentrirter, wässeriger Lösung bei 0° dargestellt, fällt in schönen, weifsen, im ganz trockenen Zustande bei Zimmertemperatur spontan verpuffenden Blättern aus. Das analog gewonnene *benzylsulfnitrosaminsaure Anilin*, $C_7H_7N(-NO, -SO_3H.NH_2C_6H_5)$, scheidet sich in weifsen, im lufttrockenen Zustande bei der geringsten Berührung explodirenden Nadeln ab. *Benzylsulfnitrosaminsaures Phenylhydrazin*, $C_7H_7N(-NO, -SO_3H.NH_2NHC_6H_5)$, krystallisirt in schönen, weifsen, flachen, explosiven, in kaltem Wasser nur mäfsig löslichen Nadeln. *Benzylsulfnitrosaminsaures Toluidin*, $C_7H_7N[-NO, -SO_3H.NH_2C_6H_4(CH_3)]$, bildet weifse, schon im feuchten Zustande explodirende Nadeln. *Benzylsulfnitrosaminsaures α-Naphtylamin*, $C_7H_7N(-NO, -SO_3N.NH_2C_{10}H_7)$, fällt beim Vermischen der wässerigen Lösungen von salzsaurem α-Naphtylamin und benzylsulfnitrosaminsaurem Alkali in schwach röthlich gefärbten, in Wasser und Alkohol schwer löslichen, im trockenen Zustande beim Erwärmen oder Berühren explodirenden Blättchen aus. Hierbei und ebenso beim Erwärmen mit Alkohol verwandelt es sich in einen Azofarbstoff, welcher wahrscheinlich die Zusammensetzung eines Benzylazo-α-benzylnaphtylamins besitzt. Das *Chlorhydrat* desselben, $C_6H_5CH_2N_2C_{10}H_6NHC_7H_7.HCl$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, dunkelblauen, nicht ganz scharf bei 224° unter Zersetzung schmelzenden Nädelchen. Wird dasselbe, in Wasser suspendirt, mit verdünnten Säuren versetzt, so scheidet sich die Farbstoffbase in rothen Flocken aus, welche aus Aether in leuchtend rothen Nadeln krystallisiren und sich in Berührung mit Säuren in blaue Salze verwandeln. Schliefslich wurde noch *Benzylnitrosacetamid*, $C_6H_5CH_2N(-NO, -COCH_3)$, durch Einleiten von salpetriger Säure in eine concentrirte essigsaure Benzylacetamidlösung als gelbes, bei niedriger Temperatur ziemlich beständiges Oel und in gleicher Weise aus dem bei 238° siedenden

i-Amylacetamid das *i-Amylnitrosacetamid*, $C_5H_{11}N(-NO, -COCH_3)$, als gelbes Oel erhalten. *Wt.*

C. Paal u. S. Deybeck[1]) stellten *Derivate der p-Tolylsulfnitrosaminsäure* dar. Sie fanden, dafs die schon von C. Paal und H. Jaenicke[2]) dargestellte *p-Tolylsulfaminsäure*, $CH_3C_6H_4NHSO_3H$, schon beim Lösen in Methyl- resp. Aethylalkohol theilweise gespalten wird. Das *Silbersalz*, $CH_3C_6H_4NHSO_3Ag$, durch Fällen der Säure in wässeriger Lösung mit Silbercarbonat dargestellt, krystallisirt in schwach grau gefärbten, in Wasser leicht, in Alkohol fast nicht löslichen Schuppen. Ebenso wie die Benzylsulfaminsäure verwandelt sich auch die p-Tolylsulfaminsäure beim Behandeln mit Kaliumnitrit in *p-tolylsulfnitrosaminsaures Kalium*, $CH_3C_6H_4N(-NO, -SO_3K)$, welches weifse, derbe, im trockenen Zustande beim Erwärmen oder in Berührung mit concentrirten Mineralsäuren verpuffende, in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht lösliche, sich sehr rasch zersetzende Kryställchen bildet. Durch Behandeln mit salzsaurem Anilin wird es in das weifse, glänzende, sich nach kurzer Zeit zersetzende Blättchen darstellende *p-tolylsulfnitrosaminsaure Anilin*, $CH_3C_6H_4N(-NO, -SO_3H.NH_2C_6H_5)$, übergeführt. Durch Wasser, Aethylalkohol bezw. Jodwasserstoffsäure wird es in p-Kresol, bezw. p-Kresyläthyläther, bezw. Jodtoluol, Stickstoff und Kaliumbisulfat zersetzt. β-Naphtol bildet mit dem Nitrososalz *p-Kresyl-β-naphtyläther*, $CH_3C_6H_4OC_{10}H_7$, welcher aus verdünntem Alkohol in schönen, rothen, bei 135° schmelzenden, in kaltem Alkohol mäfsig, in Benzol leichter löslichen Nadeln krystallisirt. Mit salzsaurem α-Naphtylamin vereinigt sich das Nitrososalz zu dem *salzsauren p-Toluolazo-α-naphtylamin*, $CH_3C_6H_4N{=}N{-}C_{10}H_6NH_2$, welches aus verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol in sehr kleinen, schwarzblauen, bei 162 bis 164° schmelzenden Nadeln auskrystallisirt. Aus dem Chlorhydrat wird mit verdünnter Natronlauge der Azofarbstoff als rothflockiger Niederschlag gefällt. Durch Eintragen in eine auf — 15° abgekühlte Mischung von 16 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thln. farbloser, concentrirter Salpetersäure und Eingiefsen der Lösung in das 15- bis 20fache Volumen einer ebenfalls auf - - 15° abgekühlten Mischung von 2 Thln. absolutem Alkohol und 1 Thl. Aether wird das p-tolylsulfnitrosaminsaure Kalium in *p-tolylsulfnitraminsaures Kalium*, $CH_3C_6H_4N(-NO_2, -SO_3K)$, übergeführt, welches in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche, weifse, glänzende, am Licht sich oberflächlich

[1]) Ber. **30**, 880. — [2]) Ber. **28**. 3160.

gelb färbende, beim Erhitzen unter Ausstofsung weifser Dämpfe verkohlende Flitter darstellt. Versuche, durch Nitrirung der p-Tolylsulfaminsäure oder ihres Ammoniumsalzes zur p-Tolylsulfnitraminsäure zu gelangen, führten nicht zum Ziel. Das analog dem Kaliumsalz dargestellte *p-tolylsulfnitrosaminsaure Natrium*, $CH_3C_6H_4N(-NO, -SO_3Na)$, ist in Wasser noch leichter löslich wie das Kaliumsalz und auch in Alkohol ziemlich leicht löslich. Es bildet kleine, weifse, würfelförmige Krystalle. Durch Baryum- und Silbersalze wird es, ebenso wie das Kaliumsalz, in wässeriger Lösung nicht gefällt. Wendet man zur Darstellung der sulfnitrosaminsauren Salze keine ganz reine Tolylsulfaminsäure an und sorgt nicht für hinreichende Kühlung, so erhält man stets als Nebenproduct *Diazoamido-p-toluol*, $C_{14}H_{15}N_3$, in gelben, bei 121° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln. *Wt.*

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline in Paris. Darstellung eines haltbaren und leicht diazotirbaren Salzes des α-Naphtylamins. Franz. Pat. Nr. 263336 [1]). — An Stelle des manche Uebelstände zeigenden Chlorhydrats wird das trockene und staubfein gemahlene Sulfat des α-Naphtylamins in den Handel gebracht und besonders zur Erzeugung des Bordeaux auf der Faser empfohlen. *Sd.*

P. Friedlaender u. K. Lagodzinski. Beiträge zur Kenntnifs des Dimethyl-α-naphtylamins [2]). — Durch Verschmelzen der schwer löslichen Dimethyl-α-naphtylaminsulfosäure mit Aetzkali wurde das *α₁-α₂-Dimethyloxynaphtylamin (Dimethyl-α-amidonaphtol)* gewonnen, welches lange, durchsichtige Prismen bildet und in Wasser wenig, in verdünntem Alkohol leicht und in Aether schwer löslich ist. Es schmilzt bei 113° und bräunt sich etwas an der Luft; das salzsaure und das schwefelsaure Salz bilden weifse, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln. In Alkalien löst sich das Dimethyl-α-amidonaphtol ebenfalls und liefert dann mit Diazobenzolchlorid einen *orangerothen Farbstoff*. Durch Chromsäure wird es kirschroth gefärbt. Mit Platinchlorid liefert das Dimethyl-α-amidonaphtol eine Doppelverbindung, welche 2 Mol. Krystallwasser enthält. Jodwasserstoff wirkt auf das Dimethyl-α-amidonaphtol bei 150° nicht ein; bei 180° entstehen schwarze Schmieren. Salpetrige Säure liefert α-Naphtochinon; 1-4-Amidodimethylnaphtylamin giebt mit derselben Säure ebenfalls α-Naphtochinon.

---

[1]) Chemikerzeit. **21**, 671. — [2]) Mitth. des k. k. Techn. Gew.-Museums **7**, 125—132; Chem. Soc. Ind. J. **16**, 793.

Dimethyl-α-naphtylamin liefert, mit Formaldehyd condensirt, das *Tetramethyldiamido-α-dinaphtylmethan*, welches, aus Benzol umkrystallisirt, weifse, flache Prismen vom Schmelzp. 173 bis 174° (uncorr.) bildet, die sich in absolutem Alkohol und Aether schwer, in Benzol leicht lösen. Die Substanz wird auch von Säuren gelöst; mit Diazosalzen combinirt sie sich jedoch nicht. — *1-5-Amidonaphtol* wurde durch Verschmelzen der α_1-α_3-Naphtylaminsulfosäure mit Aetzkali erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in fast weifsen Nadeln, welche bei 193° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Dieses Amidonaphtol giebt kein Platindoppelsalz und mit Zinnchlorür keine Fällung. Mit α_1-α_2-Diazonaphtalinsulfosäure liefert es in schwach alkalischer Lösung einen blauen, unlöslichen, durch Säuren roth werdenden *Azofarbstoff*. Eisenchlorid erzeugt mit α_1-α_3-Amidonaphtol eine schmutziggrüne, Chromsäure eine kirschrothe Färbung. Das salzsaure und das schwefelsaure Salz des Amidonaphtols lösen sich nicht unerheblich in Wasser auf. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von β_1-Naphtylamin-β_2-α_3-β_4-trisulfosäure. D. R.-P. Nr. 90849 [1]). — Die β_1-Naphtylamin-α_1-α_3-β_4-trisulfosäure des D. R.-P. Nr. 80878 [2]) lagert sich beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt glatt in die *β_1-Naphtylamin-β_2-α_3-β_4-trisulfosäure* um, welche auch im D. R.-P. Nr. 81762 [3]) beschrieben ist. Beim Verschmelzen mit Alkalien entsteht eine neue werthvolle *Amidonaphtoldisulfosäure*. *Sd.*

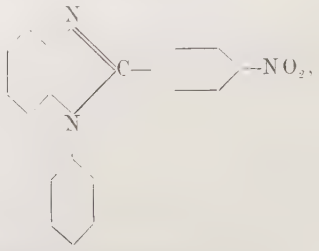
Levinstein, Limited, in Manchester. Darstellung einer neuen Naphtylendiaminsulfosäure und von Farbstoffen daraus. Franz. Pat. Nr. 256862 [4]). — Reducirt man den Farbstoff aus diazotirtem Anilin und 1-Naphtylamin-2-sulfosäure mit Eisenspänen und Essigsäure, so erhält man die neue *1-4-Naphtylendiamin-2-sulfosäure*. Dieselbe bildet schwach röthlich gefärbte Nädelchen, die in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, in heifsem Wasser dagegen leicht löslich sind. Die neue Säure oxydirt sich an der Luft oder in alkalischer Lösung leicht zu einer gelben, krystallisirenden Verbindung, deren wässerige Lösung prächtige, dem Fluorescein ähnliche Fluorescenz zeigt. Durch Diazotiren und Combiniren mit Azofarbstoffcomponenten erhält man *Azofarbstoffe* aus der neuen Säure. Dieselbe soll übrigens auch zur Herstellung von Safraninen, Indulinen und ähnlichen Farbstoffen dienen. *Sd.*

[1]) Patentbl. **18**, 152. — [2]) Daselbst **16**, 441. — [3]) Daselbst, S. 661. — [4]) Chemikerzeit. **21**, 699, 700.

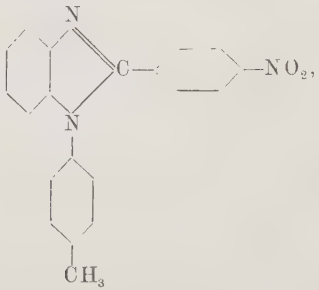
George Young and Ernest Clark. Naphtylcarbamides[1]). — *α-Naphtylcarbamid* und *β-Naphtylcarbamid*, $C_{10}H_7$–NH–CO–NH_2, werden bequem und in guter Ausbeute erhalten, wenn Kaliumcyanatlösung langsam zu einer wässerigen Lösung des entsprechenden Naphtylaminhydrochlorats gesetzt wird. Die Producte stimmen in ihren Eigenschaften mit denen von Schiff[2]), Pagliani[3]) und Cosiner[4]) auf anderen Wegen erhaltenen Producten überein. Beide liefern beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Dinaphtylcarbamid, so dafs bei raschem Erhitzen im Capillarrohre beide Verbindungen bei 213 bis 214° schmelzen, bei weiterem Erhitzen wieder fest werden und erst bei 284 bis 286°, resp. bei 287° nochmals schmelzen. Bei langsamem Erhitzen tritt die Umwandlung in Dinaphtylverbindung schon unterhalb 213° ein, so dafs dann das erste Schmelzen nicht beobachtet wird. *α-Dinaphtylcarbamid*, $C_{10}H_7$–NH–CO–NH–C_6H_5, wird durch Erhitzen der Mononaphtylverbindung über den Schmelzpunkt unter lebhafter Ammoniakentwickelung gewonnen. Der Rückstand wird mit Sodalösung gewaschen und aus Amylalkohol umkrystallisirt, wobei weifse, an der Luft sich färbende Nadeln vom Schmelzp. 284 bis 286° erhalten werden. Früher wurde 270° angegeben. — *α-Acetylnaphtylcarbamid*, $C_{10}H_7$–NH–CO–NH–CO–NH_2, mit Acetylchlorid gewonnen, schmilzt bei 214 bis 215°. — *α-Benzoylnaphtylcarbamid*, $C_{10}H_7$–NH–CO–NH–CO–C_6H_5, schmilzt bei 243 bis 243,5°, sintert aber schon bei 237°. — Der Schmelzpunkt des *β-Dinaphtylcarbamids* wurde zu 289 bis 290° gefunden [Huhn[5]) 293°, Eckstrand 286°]. — *β-Acetylnaphtylcarbamid*, $C_{10}H_7$–NH–CO–NH–CO–CH_3, schmilzt bei 202 bis 202,5°, das entsprechende *Benzoylderivat* bei 219 bis 220°. Die genannten Acetylderivate sind in heifsem Alkohol und Benzol leicht löslich, unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther. Die Benzoylderivate lösen sich auch in kochendem Alkohol mäfsig leicht. — Verfasser haben die Löslichkeit des gewöhnlich als „leicht löslich" beschriebenen *α-Naphtylaminhydrochlorats* bei 20° bestimmt und fanden in 100 ccm Lösung 3,7670 g Salz. *Tf.*

F. Muttelet. Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf monosubstituirte Orthodiamine[6]). — Durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf o-Amidodiphenylamin, o-Amidophenyl-p-tolylamin, p-Nitro-o-amidodiphenylamin, p-Nitro-o-amidophenyl-p-tolylamin stellte Muttelet folgende nitrirte Amidine dar:

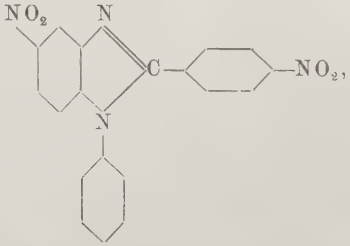
[1]) Chem. Soc. J. **71**, 1200—1204. — [2]) Ann. Chem. **151**, 9. — [3]) JB. f. 1879, S. 348. — [4]) JB. f. 1881, S. 477. — [5]) JB. f. 1886, S. 554. — [6]) Compt. rend. **125**, 107—109.



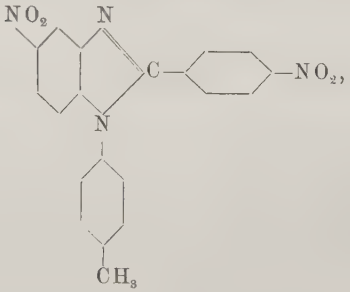
gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 174°;



glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 176°;



lamellenförmige Krystalle vom Schmelzp. 195 bis 205° (+ C_6H_6);



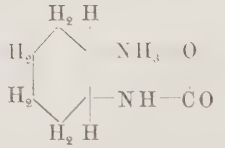
glänzende, gelbe Schuppen, Schmelzp. 250°. *Mg.*

A. Einhorn und Benj. S. Bull. Ueber das Hexahydro-

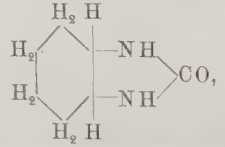
o-phenylendiamin und seine Derivate[1]). — Durch Einwirkung von unterbromigsaurem Kalium auf Hexahydroanthranilsäureamid wird ein Zwischenproduct, $C_7H_{12}N_2O$, in guter Ausbeute erhalten. Das rohe Amid (5.8 g) wird mit Bromlauge (durch Eintragen von 6.5 g Brom in 78.4 g auf — 10° abgekühlte 23proc. Kalilauge gewonnen) unter beständigem Umschütteln gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Bei etwa 45° erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Das Zwischenproduct scheidet sich aus Essigäther in weifsen, glimmerartigen Blättchen, aus Wasser in federartig gruppirten Nadeln ab, die bei 281 bis 282° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Die Verbindung ist in Alkohol, Chloroform, Essigäther und Wasser besonders in der Wärme löslich, in Ligroin, Benzol und Aether dagegen unlöslich. Von nicht zu sehr verdünnten Mineralsäuren wird sie in der Kälte aufgelöst und auf Zusatz von Alkalilauge wieder unverändert gefällt. Sie reducirt in der Siedehitze Fehling'sche Lösung. Eine *Nitrosoverbindung*, $C_7H_{11}N_2O.NO$, bildet sich als feines, gelbes Krystallpulver bei Zusatz von Nitrit zur Lösung des Zwischenproductes in verdünnter Schwefelsäure. Dieselbe verpufft bei 65° und giebt die Liebermann'sche Reaction. Beim Benzoyliren des Zwischenproductes in Pyridinlösung entsteht eine *Benzoylverbindung*, $C_7H_{11}N_2O.COC_6H_5$, welche aus Aceton-Ligroin in kleinen, verfilzten, bei 187° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Wird das Zwischenproduct, $C_7H_{12}N_2O$, mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so findet schon bei 40 bis 50° lebhafte Kohlensäureentwickelung statt und beim Eindunsten der sauren Flüssigkeit hinterbleibt das *Dihydrochlorid* des *Hexahydro-o-phenylendiamins*, welches sich aus verdünntem Weingeist auf Zusatz von Essigäther in weifsen, feinkörnigen Kryställchen abscheidet, die noch nicht bei 280° schmelzen und kaum in absolutem Alkohol löslich sind. Durch Alkalien wird das Zwischenproduct erst bei länger andauerndem Kochen in Kohlensäure und Diamin gespalten. Das freie *Hexahydro-o-phenylendiamin* wird durch Sättigung der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Stangenkali und Ausziehen mit Aether gewonnen. Die Base stellt eine ölige Flüssigkeit dar, die unter 720 mm Druck bei 183 bis 185° farblos destillirt, ammoniakalisch riecht, aus der Luft Kohlensäure anzieht und sich mit Wasser in jedem Verhältnifs mischt. In Kältemischung gesteht sie zu einer weifsen Krystallmasse. Das *Dihydrobromid* der Base entsteht beim Eindunsten derselben mit überschüssiger Bromwasserstoff-

[1]) Ann. Chem. 295, 209—222.

säure. Wird dasselbe mit einem Ueberschufs von Diamin erwärmt, so entsteht das *Monohydrobromid*, das aus Alkohol in Täfelchen krystallisirt und bei 209 bis 214° schmilzt. Das *Platindoppelsalz*, $C_6H_{16}N_2 . PtCl_6$, bildet aus Alkohol blafsgelbe, strahlenförmig angeordnete, haarfeine Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Das *Pikrat* krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, gelben Nadeln, die sich zwischen 210 und 250° allmählich schwarz färben. Beim Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung des Hexahydro-o-phenylendiamins fällt das *Carbamat*:

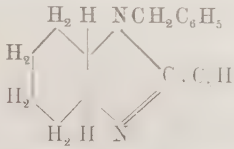


als weifses Pulver aus, das bei 170 bis 178° sublimirt. Die Verbindung läfst sich nicht umkrystallisiren, sondern zersetzt sich beim Auflösen in Wasser oder Alkohol. Die *Diacetylverbindung* des Diamins entsteht beim Kochen des Zwischenproductes $C_7H_{12}N_2O$ mit Essigsäureanhydrid oder beim Erhitzen des salzsauren Diaminsalzes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es krystallisirt aus Alkohol-Essigäther in weifsen Nadeln, die bei 260 bis 261° schmelzen und unzersetzt sublimiren, ist schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich. Die *Dibenzoylverbindung* krystallisirt aus Eisessig in Nadeln und schmilzt noch nicht bei 280°. Die *Dibenzolsulfonverbindung*, $C_{18}H_{22}S_2O_4$, wird durch Schütteln der mit Natronlauge versetzten, wässerigen Lösung des Diamins mit Benzolsulfochlorid dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Eisessig in verfilzten Nadeln, die bei 155° schmelzen und in Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Natronlauge löslich sind. — *Hexahydro-o-phenylenharnstoff*:

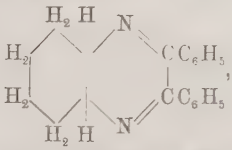


fällt als weifser Niederschlag beim Einleiten von Phosgen in eine abgekühlte Lösung des Diamins in überschüssiger Natronlauge. Er krystallisirt aus Essigäther in anscheinend quadratischen Tafeln oder Prismen, schmilzt bei 230 bis 231° und sublimirt unzersetzt, ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton löslich, reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme und zerfällt beim Eindunsten

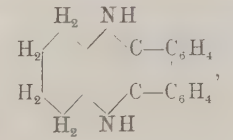
mit Salzsäure in Kohlensäure und Hexahydro-o-phenylendiamin. Dieser Körper ist isomer mit dem oben erwähnten Zwischenproduct $C_7H_{12}N_2O$, unterscheidet sich jedoch von diesem durch seine verschiedene Löslichkeit in Essigäther (0,8 Thle. in 100 Thln. Essigäther bei 15°, während vom Zwischenproduct nur 0,39 Thle. aufgenommen werden), auch ist der Harnstoff nicht befähigt, in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid eine Benzoylverbindung zu liefern. — *μ-Phenylhexahydrobenzbenzylimidazol*:



bildet sich, wenn das Diamin in Soda gelöst und die zwei Molekeln entsprechende Menge Benzaldehyd hinzugefügt wird. Es scheidet sich aus Weingeist in kurzen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 132,5° ab und ist leicht löslich in Säuren. — *B-Hexahydro-α-β-diphenylchinoxalin*:



entsteht beim Erwärmen molekularer Mengen von Diamin und Benzil in alkoholischer Lösung; es krystallisirt aus Weingeist in strahlenförmig angeordneten, prismatischen Nadeln, schmilzt bei 167 bis 169° und sublimirt ohne Zersetzung. Aus der Lösung der Substanz in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure scheidet sich auf Zusatz von Wasser Benzil ab. Beim Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung der Verbindung fällt ein gelbes Salz aus, vermuthlich das Dihydrochlorid, welches beim Waschen mit Aether scharlachroth wird, indem sich das Monohydrochlorid bildet. Dieses ist im Exsiccator beständig, zerfällt jedoch in feuchter Luft und beim Benetzen mit Wasser in Benzil und salzsaures Diamin. Bei Einwirkung von Benzoin auf das Diamin entsteht nicht das am Stickstoffkern dihydrirte Derivat, sondern es wird unter Wasserstoffaustritt die oben beschriebene Verbindung gebildet. — *B-Tetrahydro-α-β-phenanthro-n-dihydrochinoxalin*:



entsteht beim Kochen von Diamin und Phenanthrenchinon in molekularen Mengen und krystallisirt aus Methylalkohol in orangefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 145,5°. Beim Behandeln der Verbindung in Pyridinlösung mit Acetylchlorid in grofsem Ueberschufs unter starker Abkühlung gelingt es, eine *Monacetylverbindung* des Körpers zu erhalten, welche aus Essigäther in weifsen Krystallwärzchen sich ausscheidet, bei 140° roth wird und bei 163 bis 165° schmilzt. Die ursprüngliche Verbindung spaltet mit grofser Leichtigkeit 2 At. Wasserstoff ab beim Erhitzen für sich, oder besser mit Eisessig. Kocht man ganz kurze Zeit über freier Flamme und verdünnt alsdann mit Wasser, so scheiden sich blafsgelbe Nadeln des *Tetrahydrophenanthrochinoxalins* ab, welche bei 202 bis 204° schmelzen. Die Verbindung ist in Eisessig sehr leicht löslich, in Wasser, Alkohol und concentrirter Salzsäure unlöslich. *Hr.*

Ludwig Paul. Darstellung von p-Phenylendiamin aus Amidoazobenzol[1]). — Die Reduction des salzsauren Amidoazobenzols erfolgt mittelst Zinkstaubes in einem eigens beschriebenen Apparate. Die wässerige Lösung des durch Dampf vom entstandenen Anilin befreiten Phenylendiamins wird unter vermindertem Druck eingedampft und die Rohbase in einem Extractionsapparat mittelst Benzols gereinigt. Auch dieser Apparat ist in der Arbeit beschrieben. Man erhält die Base in schwach röthlich gefärbten Krystallen von annähernd richtigem Schmelzpunkt. Zur Darstellung von Phenylenblau werden in einem eisernen Rührkessel 100 g p-Phenylendiaminbase und 35 g salzsaures Phenylendiamin bei 150° geschmolzen und in die geschmolzene Masse langsam 36 g α-Nitronaphtalin eingetragen. Die Temperatur darf dabei nicht über 170° steigen; danach ist etwa drei Stunden lang auf 180 bis 190° zu erhitzen. Die Schmelze, deren Gewicht 150 g beträgt, wird gepulvert und in 4 Liter Wasser, welche 200 g Salzsäure von 20° Bé. enthalten, gelöst. Durch Zusatz von 5 Liter Kochsalzlösung wird das gebildete Phenylenblau gefällt, dessen Menge im trockenen Zustande 150 g beträgt. Der Farbstoff kommt dem des Handels völlig gleich, woraus sich die Brauchbarkeit der rohen p-Phenylendiaminbase für diesen Zweck ergiebt. *Hr.*

Carl Bülow und Eugen Mann. Ueber das o-Nitro-p-phenylendiamin[2]). — Die von Bülow[3]) schon früher beobachtete

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 149—152. — [2]) Ber. **30**, 977—988. — [3]) JB. f. 1896, S. 1904.

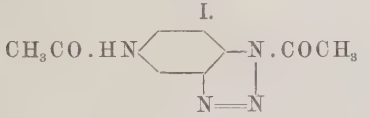
Eigenthümlichkeit, dafs im o-Nitro-p-phenylendiamin, ähnlich wie im p-Nitro-o-phenylendiamin [1]), eine Amidogruppe wesentlich stärker basisch ist als die andere, zeigt sich nicht nur im Verhalten der Substanz gegen Mineralsäuren, sondern auch bei Einwirkung von salpetriger Säure, Essigsäure und Benzoylchlorid, wobei stets nur eine Amidogruppe angegriffen wird. Derivate des o-Nitro-p-phenylendiamins, welche durch Substitution beider Amidogruppen charakterisirt sind, können in der Regel nur auf Umwegen gewonnen werden. — *o-Nitromonoacetyl-p-phenylendiamin*, $NO_2.C_6H_3.NH_2.NH(COCH_3)$, in welchem der Acetamidrest in m-Stellung zur Nitrogruppe sich befindet [2]), wird aus dem Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin, welches am besten durch Nitrirung des Diacetyl-p-phenylendiamins in concentrirt schwefelsaurer Lösung mit der genau berechneten Menge HNO_3 dargestellt wird, durch Behandeln mit wässerigem Ammoniak oder mit Baryumhydrat in der Wärme erhalten. Es krystallisirt in glänzenden, rothen Blättchen vom Schmelzp. 189°. Von Biedermann und Ledoux [3]) wurde diese Verbindung als Nitro-p-phenylendiamin beschrieben. Ladenburg [4]) klärte diesen Irrthum auf. Die Monoacetylverbindung kann auch aus dem o-Nitro-p-phenylendiamin durch Kochen mit Eisessig oder durch Schütteln der Base mit Wasser und überschüssigem Essigsäureanhydrid gewonnen werden. Erst beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird auch die zweite Amidogruppe acetylirt. — Wird die Monacetylverbindung in alkolischer Salzsäure gelöst und gasförmige salpetrige Säure eingeleitet, so scheidet sich auf Zusatz von Aether das *Diazochlorid* des *Nitromonoacetyl-p-phenylendiamins*, $NO_2.(CH_3CO)NH.C_6H_3.N_2.Cl$, in grofsen, feinen, weifsgelben, sehr beständigen, in Wasser leicht löslichen Nadeln aus. Die Diazoverbindung wird unter Verlust ihrer Combinationsfähigkeit beim Eintragen in verdünnte Natronlauge sofort in die Isodiazoverbindung umgelagert, dagegen liefert sie in sodaalkalischer oder schwach essigsaurer Lösung mit β-Naphtoldisulfosäure R einen schön blauroth färbenden *Azofarbstoff*, der leicht in Wasser löslich ist und in äufserst feinen Nadeln krystallisirt. Durch Erhitzen mit 5 Thln. concentrirter Salzsäure wird aus dieser Verbindung die Acetylgruppe abgespalten. Der erhaltene *Amidoazofarbstoff*, welcher sich nur wenig von seiner acetylirten Muttersubstanz unterscheidet, giebt nach Ueberführung in die Diazoverbindung und abermaliger Combination mit β-Naphtoldisulfo-

[1]) Gottlieb, Ann. Chem. 85, 17. — [2]) Kleemann, JB. f. 1886, S. 810. — [3]) Ber. 7, 1533. — [4]) JB. f. 1884, S. 674 f.

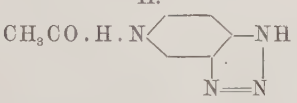
säure R einen Disazofarbstoff, der in Alkalien mit rein blauer Farbe löslich ist. Der Amidoazofarbstoff ist structurisomer mit der unten beschriebenen Verbindung, welche entsteht, wenn man die Diazoverbindung des Nitro-p-phenylendiamins mit β-Naphtoldisulfosäure R kuppelt und unterscheidet sich von dieser durch die rothe Farbe seiner Krystalle. — *Nitromonobenzoyl-p-phenylendiamin*, $NO_2.(C_6H_5CO)NH.C_6H_3.NH_2$, kann man entweder durch Benzoyliren von o-Nitro-p-phenylendiamin oder durch Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Nitroacetylbenzoyl-p-phenylendiamin in schönen, gelbrothen Nadeln vom Schmelzp. 236° erhalten. Es ist nur wenig löslich in Alkohol, Chloroform und Aether, fast unlöslich in siedendem Wasser. Die Verbindung wird durch Erwärmen mit Salzsäure und Natriumnitrit auf 60° in *Nitro-p-benzoylamidodiazobenzolchlorid*, $NO_2.(C_6H_5CO)NH.C_6H_3.N_2.Cl + 2H_2O$, übergeführt. Die Diazoverbindung bildet schwach gelblich weifs gefärbte, glänzende Blättchen, verpufft beim Erhitzen ohne Knall, combinirt sich mit β-Naphtoldisulfosäure R zu einem bordeauxrothen Azofarbstoffe und läfst sich in die Isodiazoverbindung umwandeln. — Wird Mono- oder Diacetylnitro-p-phenylendiamin mit 5 Thln. concentrirter Salzsäure einige Zeit lang gekocht, so erhält man das *zweisaure Hydrochlorid* des *Nitro-p-phenylendiamins*, $NO_2.C_6H_3.(NH_2)_2.2HCl$, in derben, hellgelben Krystallkrusten oder als gelblich weifses Krystallmehl, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser in das tafelförmig krystallisirende *einsäurige Salz* übergeht. Wird die Abspaltung der Acetylgruppen durch acht- bis zehntägiges Stehenlassen der Acetylverbindungen mit concentrirter Salzsäure bewirkt, so bildet sich als Zwischenproduct eine bei 161° schmelzende Substanz, welche eine *additionelle Verbindung* von je 1 Mol. *Mono-* und *Diacetyl*nitro-p-phenylendiamin darstellt. — Leitet man in die Lösung des zweisäurigen Hydrochlorids in absolutem Alkohol, der mit etwas absolut ätherischer Salzsäurelösung versetzt ist, salpetrige Säure bis zur Sättigung ein, so scheidet sich, obgleich unter diesen Umständen die Bildung einer Tetrazoverbindung zu erwarten ist, doch ausschliefslich die *Diazoverbindung*, $NO_2.NH_2.C_6H_3.N_2Cl + H_2O$, als grauweifses, schweres Krystallmehl aus. Sie ist leicht löslich in Wasser und giebt mit β-Naphtoldisulfosäure den *Oxyazofarbstoff*, $NO_2.NH_2.C_6H_3.N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$, der sich aus der schmutzig-rothbraunen Lösung in grünschillernden Nädelchen ausscheidet, welche im durchfallenden Lichte dunkelblau erscheinen, leicht löslich in Wasser sind und deren diazotirte Lösung sich mit β-Naphtoldisulfosäure wiederum zu einem blauen,

technisch werthlosen *Disazofarbstoff* vereinigen läfst, der mit dem oben beschriebenen identisch ist. — Reducirt man das o-Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin mit Eisenpulver und verdünnter Essigsäure, so scheidet sich nach Neutralisation mit Soda beim Eindampfen das *o-Amidodiacetyl-p-phenylendiamin*, $(CH_3CONH)_2 . C_6H_3 . NH_2$, in weifsen, leicht löslichen Kryställchen aus, welche bei 231 bis 232° schmelzen. Aus seiner angesäuerten Lösung wird durch Natriumnitrit *Diacetylamidobenzolazimid* (I.) [1]) in Gestalt von rein weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 165° abgeschieden. Dasselbe Product entsteht auch direct aus dem o-Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin bei Behandlung mit Salzsäure und granulirtem Zink und nachfolgendem Zusatz von Nitrit. — *Monoacetylamidobenzolimid* (II), welches mit Metallen, wie z. B. Zn, Hg, Cu, Salze giebt, welche schön krystallisiren, entsteht aus dem Diacetylderivat sehr leicht durch Erwärmen mit wenig concentrirter Salzsäure auf 35°, während durch Kochen mit der Säure aus dem Monacetylderivat unter Abspaltung der letzten Acetylgruppe *Amidobenzolazimid* (III.) entsteht:

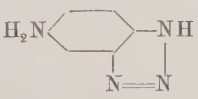
I.



II.



III.



Hr.

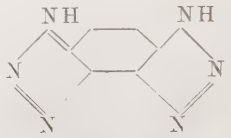
Johann Pinnow u. E. Koch. Ueber Derivate des Amidodimethylanilins [2]). — Wird das p-Acetylamidodimethylanilin vermittelst Jodmethyl methylirt, so ist in dem resultirenden Körper $C_{11}H_{17}N_2OJ$ die Acetylgruppe noch erhalten; verwendet man statt Jod Chlor und dampft salzsauer ein, so resultirt Trimethyl-p-Amidophenyliumchloridchlorhydrat (Schmelzp. 219°), welcher Körper zur Darstellung wasserlöslicher Azofarbstoffe Verwendung findet [3]).

Mg.

Johann Pinnow u. E. Koch. Ueber Amidoazimidobenzol [4]). — Verfasser suchten zu entscheiden, ob dem von Norbert Prinz und Nietzki [5]) dargestellten Diazimidobenzol die dort angegebene Formel oder die ebenfalls mögliche:

---

[1]) Vgl. Mögenburg, Inaug.-Dissert., Marburg 1895. — [2]) Ber. 30, 2860—2861. — [3]) D. R.-P. Nr. 87584. — [4]) Ber. 30, 2850—2860. — [5]) JB. f. 1893, S. 1922.



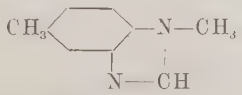
zukommt. Es zeigte sich, dafs zwar nicht das Dimethylamidoazimidobenzol, aber dessen Methylderivat durch salpetrige Säure nicht nitrosirt, sondern in o-Stellung nitrirt wird, sich also nicht wie eine dem Dimethyl-β-Naphtylamin analoge naphtalinartige Combination von Dimethylanilin und Triazol, sondern wie ein dialkylirtes, p-substituirtes Amin verhält, welche bekanntlich in Orthostellung von salpetriger Säure nitrirt werden, so dafs an der Nietzki'schen Auffassung nichts geändert wird. — Das α-Dinitro-Dimethylanilin[1]) wurde im Wesentlichen nach der früher angegebenen Methode erhalten. Zur Darstellung von Nitromethylazimidobenzol [Schmelzp. 163°; Zincke und Helmert[2]) 161°] wurde vom Dinitromethylanilin ausgegangen; dieses lieferte bei der Reduction Amidomethylazimidobenzol (Schmelzp. 180°), welches durch Chlorhydrat (Schmelzp. 249°), Sulfat (Schmelzp. 292°), Pikrat (Schmelzp. 237°), Acetylverbindung (Schmelzp. 237°) und Benzoylverbindung (Schmelzp. 228,5°) charakterisirt wurde. Auch der Methylazimidophenylharnstoff (Schmelzp. über 300°), das Methylazimidocarbanilid und Methylazimidosulfocarbanilid (Schmelzp. 227 bis 228°) wurden dargestellt. Durch Methylirung der Base mit Brommethyl entsteht das Brommethylat der Dimethylamidobase, welches durch Erhitzen mit Ammoniak (spec. Gew. 0,91) bei 180° durch neun bis zehn Stunden in Dimethylamidomethylazimidobenzol übergeht. Bei dem Versuche, diesen Körper zu nitrosiren, entsteht Methylazimidonitrodimethylanilin (Schmelzp. 141°). Verdünnte Kalilauge schon spaltet Dimethylamin ab. *Mg.*

J. Pinnow und M. Wegener. Ueber Derivate des Tetramethyl-m-phenylendiamins[3]). — m-Phenylendiaminbromhydrat wurde mit Methylalkohol und HBr 16 Stunden auf 140 bis 145° erhitzt und die erhaltene Masse durch Erhitzen mit Ammoniak auf 180° in die entstandenen Ammoniumbasen zerlegt. Das Tetramethyl-m-phenylendiamin siedet bei 266,7° und 761 mm. Ausbeute fast quantitativ. Die Base ist recht beständig. Aus der Nitrosoverbindung dieser Base[4]) entsteht durch Reduction das Tetramethyltriamidobenzol (Siedep. 180,5° bei 45 mm); diese Base wurde

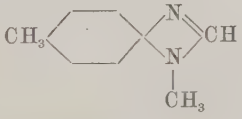
[1]) JB. f. 1896, S. 1133. — [2]) JB. f. 1896, S. 1930. — [3]) Ber. **30**, 3110—3119. — [4]) Witt; JB. f. 1885, S. 907.

durch Darstellung von Salzen, Acetylverbindung (85,3°), Benzoylverbindung, Phenylharnstoff (Schmelzp. 173°), Diphenylthioharnstoff (Schmelzp. 175°) etc. charakterisirt. Durch Kuppelung von Tetramethyl-m-phenylendiamin mit Diazosulfanilsäure entsteht ein Azofarbstoff, der durch reducirende Spaltung das gleiche Tetramethyltriamidobenzol liefert. — Es wurde ferner aus α-Diamidodimethylanilin (Siedep. 188° bei 35 mm, Schmelzpunkt des HCl-Salzes 225°, des HBr-Salzes 207°) durch Methyliren Hexamethyltriamidobenzol (Siedep. 184° bei 40 mm) dargestellt. Dieses lieferte ein Jodmethyladditionsproduct vom Schmelzp. 164°, welches auch durch Anlagerung von Jodmethyl an das aus Amidotetramethylphenylendiamin durch Methyliren hergestellte Hexamethyltriamidobenzol erhalten wurde. Hieraus folgt für das Amidotetramethylphenylendiamin die Stellung $N(CH_3)_2 : N(CH_3)_2 : NH_2$, 1 : 3 : 4. Das erwähnte Jodmethylat hat die Formel $C_6H_3N_3(CH_3)_6 + 3CH_3J + 2CH_3OH$. Bei der Nitrirung[1]) des Tetramethyl-m-phenylendiamins treten zwei Nitrogruppen ein. *Mg.*

Johann Pinnow. Zur Reduction des m-Nitrodimethyl-p-toluidins[2]). — Das m-Nitro-p-dimethyltoluidin (Schmelzp. 24,5 bis 25°) liefert unter gewissen Bedingungen neben chlorhaltigen Producten und Dimethyltoluylendiamin bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure eine hochsiedende Base, welche, durch ihr Quecksilberchloriddoppelsalz (Schmelzp. 206 bis 207°) gereinigt, bei 94,5 bis 95,5° schmilzt und bei 301° siedet. Sie besitzt die Formel $C_9H_{10}N_2$; ihr Chlorhydrat schmilzt bei 110° und erstarrt dann, um bei 214° nochmals zu schmelzen. Es wird derselben die Constitution eines n-m-Dimethylbenzimidazols:



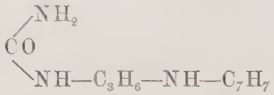
zugeschrieben, was auch mit seiner Bildungsweise aus Metaamidomethyltoluidin[3]) und Ameisensäure übereinstimmt. Ein von Fischer und Wreszinski[4]) erhaltenes Isomeres scheint demnach die Constitution:



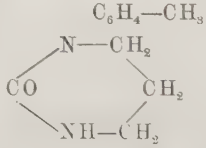
[1]) JB. f. 1896, S. 1133. — [2]) Ber. **30**, 3119—3122. — [3]) Ber. **18**, 1487. — [4]) JB. f. 1892, S. 1147.

zu besitzen, erhalten aus Nitrodimethyltoluidin durch Aboxydation einer Methylgruppe und Reduction der Nitrogruppe. *Mg.*

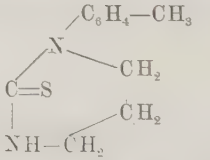
Martin Fränkel. Ueber Trimethylen-p-tolyldiamin und γ-Jodpropylamin[1]). — Fränkel erhielt aus Brompropylphthalimid und Paratoluidin das p-Tolylpropylphthalimid vom Schmelzp. 134 bis 136°, dessen Chlorhydrat bei 198° schmilzt; mit weniger p-Toluidin wurde in geringer Menge p-Toluidodipropyldiphthalimid vom Schmelzp. 124° erhalten. Das Trimethylen-p-tolyldiamin durch Spaltung der bei 134 bis 136° schmelzenden Verbindung mit HCl in schlechter Ausbeute gewonnen, ist eine ammoniakalisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. $D_{15°} = 1{,}0253$, Siedep. 283° bei 763 mm. Schmelzpunkt des Chlorhydrates 257°, des Chloroplatinates 205°, des Pikrates 113°. Letzteres bildet unregelmäfsig verzweigte Säulchen aus Alkohol. Paratoluidopropylharnstoff:



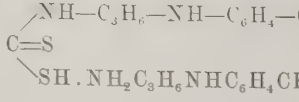
in üblicher Weise bereitet, schmolz bei 152°. Er spaltet beim Schmelzen NH_3 ab und liefert Trimethylen-p-tolylharnstoff:



(Schmelzp. 207°). Mit Sulfocyankalium liefert Trimethylen-p-tolyldiamin direct unter NH_3-Abspaltung den Trimethylen-p-tolyldiaminthioharnstoff:

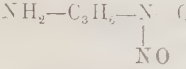


vom Schmelzp. 188°. — Trimethylen-p-tolyldiamin liefert mit Schwefelkohlenstoff das Salz einer Dithiocarbaminsäure von der Formel:

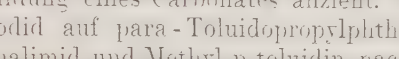


[1]) Ber. 30, 2497—2510.

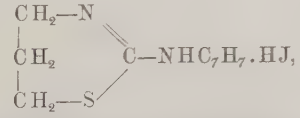
Schmelzp. 125°, welches bei der Zersetzung in schlechter Ausbeute den schon beschriebenen Trimethylen-p-tolylthioharnstoff giebt. Mit salpetriger Säure wurde Amidopropyl-p-tolylnitrosamin in Form des salzsauren Salzes gebildet:



Schmelzp. 175°. Das freie Nitrosamin ist ein Oel, welches begierig Kohlensäure unter Bildung eines Carbonates anzieht. Durch Einwirkung von Methyljodid auf para-Toluidopropylphthalimid entstand γ-Jodpropylphthalimid und Methyl-p-toluidin nach folgender Formel:



Dagegen liefs sich das gewünschte Methyl-p-toluidopropylphthalimid durch Einwirkung von Methyl-p-toluidin auf γ-Brompropylphthalimid leicht gewinnen. Spaltung dieser Verbindung wurde nicht ausgeführt. Das Jodpropylphthalimid, welches übrigens besser aus Brompropylphthalimid und alkoholischem Jodkali gewonnen wird, wird durch Jodwasserstoffsäure in Phthalsäure und HJ-Jodpropylamin gespalten. (Schmelzp. 166°.) Die freie Base ist ein gelbes, leicht zersetzliches Oel von fischartigem Geruch. Das von Hofmann[1]) beschriebene Jodpropylamin ist wahrscheinlich das isomere β-Jodderivat, $CH_3CHJCH_2NH_2$. Das nach Schotten-Baumann gewonnene γ-Jodpropylbenzamid bildet farblose Säulen oder Nädelchen vom Schmelzp. 68°. Dieses verwandelt sich beim Erhitzen mit p-Toluidin in Benzoyltrimethylen-p-tolyldiamin, $C_6H_5CONH-CH_2CH_2CH_2-NH-C_6H_4CH_3$. — γ-Jodpropylamin liefert mit Phenylsenföl das Trimethylen-p-tolyl-ψ-thioharnstoff-Jodhydrat von der Formel:



Schmelzp. 200° (Schmelzpunkt der freien Base 135°, Schmelzpunkt des Chlorplatinats 200°, Schmelzpunkt des Pikrats 170°). *Mg.*

Read Holliday Sons and Co., J. Turner und H. Dean in Huddersfield. Verfahren zur Herstellung von Sulfosäuren und von braunen bis schwarzen Farbstoffen aus denselben [Engl. Pat.

---

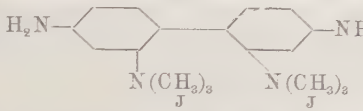
[1]) Sitzungsber. d. Kgl. Preufs. Akad. d. Wissensch. 1884, S. 1229.

Nr. 26020[1]). — Reducirt man 1-2′-, 1-3′- oder 1-4′-Nitronaphtylamin mit neutralen oder sauren Sulfiten in wässeriger Lösung, so bilden sich die entsprechenden *Naphtylendiaminsulfosäuren*. Diese lassen sich diazotiren und mit Azofarbstoffcomponenten zu braunen *Farbstoffen* vereinigen. Andererseits kann man die p-Diamine (Benzidin, Tolidin u. s. w.) diazotiren und mit Naphtylendiaminsulfosäuren combiniren. Die Combination von 1 Mol. diazotirtem Benzidin mit 1 Mol. Naphtylendiaminsulfosäure und 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G liefert einen violettschwarzen Farbstoff. Die gewonnenen Farbstoffe färben vegetabilische Fasern direct an. *Sd.*

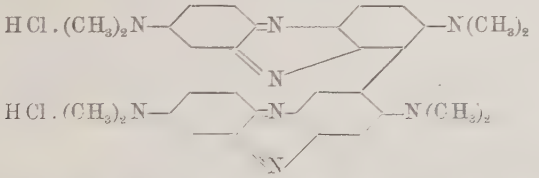
E. Nölting und E. Fourneaux. Ueber die Reductionsproducte der nitrirten Dimethylaniline[2]). — Die Nitrirung des Dimethylanilins nach Groll[3]) ausgeführt, erlaubt die Trennung der drei entstehenden Isomeren auf Grund ihrer Basicität. Am leichtesten rein zu erhalten ist das m-Derivat, von dem einige Salze neu beschrieben werden. Bei gelinder Reduction, z. B. mit Natriummethylat, wurde m-Azoxydimethylanilin (derbe, rothe Krystalle, Schmelzp. 88 bis 89°) erhalten und dieses durch Salze charakterisirt. Dasselbe war mit demjenigen Körper identisch, welcher durch Methyliren von m-Azoxyanilin erhalten wurde. Dieses m-Azoxyanilin ist von Haarhaus als Hydrazoanilin beschrieben[4]) und in einer nicht publicirten Arbeit von Nölting aufgeklärt worden. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird Azoxydimethylanilin in ein o-Oxyazodimethylanilin umgewandelt. Wird das m-Nitrodimethylanilin mit Zinkstaub und alkoholischem Alkali zum Hydrazokörper reducirt, so scheidet sich beim Erkalten durch Rückoxydation erhaltenes m-Azodimethylanilin in rothen Nadeln vom Schmelzp. 118° ab. Seine Salze sind wasserlöslich und zum Unterschiede von denen des Azoxykörpers orange gefärbt. Auch das m-Azoanilin ist schon von Graeff[5]) als Hydrazoanilin beschrieben worden, dieser Irrthum wird durch unveröffentlichte Beobachtungen Nölting's zur Evidenz erwiesen. Es schmilzt bei 154 bis 156°. Durch Methylirung mit Jodmethyl entsteht das m-Azodimethylanilinjodmethylat, die hieraus erhältliche Ammoniumbase zerfällt beim Eindampfen in Methylalkohol und m-Azodimethylanilin. Bei Reduction mit Na-Amalgam in alkoholischer Lösung unter Luftabschluſs entsteht bei 99 bis 100° schmelzendes m-Hydrazodimethylanilin. Das Tetramethyldiamidobenzidin wird aus dem Azokörper mit Zinnchlorür und HCl zu etwa 25 Proc.

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 1011. — [2]) Ber. **30**, 2930—2947. — [3]) JB. f. 1886, S. 827. — [4]) Ann. Chem. **135**, 64. — [5]) JB. f. 1885, S. 878.

oder durch Umlagerung von m-Hydrazodimethylanilin mit Säuren zu etwa 60 Proc. gewonnen. Schmelzp. 166 bis 166,5°. Die verdünnte saure Lösung wird durch einen Tropfen Nitrit violett und dann braun gefärbt. Durch Methyliren mit Jodmethyl bei Wasserbadtemperatur entstehen gelbe Nadeln des Jodmethylates:



Hieraus wurde das Octomethyldiamidodibenzidindijodmethylat und schliefslich das Octomethyldiamidobenzidintetrajodmethylat bereitet. Mit ein und zwei Molekülen Diazobenzochlorid kuppelt das Tetramethyldiamidobenzidin zu zwei sehr ähnlichen Verbindungen, dem Monophenylazo-, sowie Diphenyldisazotetramethyldiamidobenzidin. Ersteres schmilzt bei 220 bis 221° und färbt thierische Faser und Tanninbeize braun, letzteres röther. Mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin in essigsaurer Lösung entsteht ein grünes Indamin, welches sich leicht zum Azin oxydirt. Dem lebhaft blauvioletten substantiven Farbstoffe kommt folgende Formel zu:

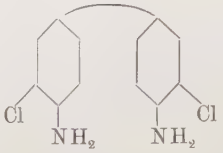


Das aus dem als Nebenproduct erhaltenen Tetramethyldiamidodiphenylin erhaltene Azin färbt ungebeizte Baumwolle nicht an. Aus dem p-Nitrodimethylanilin wurde das p-Azodimethylanilin unglatt als bei 265° schmelzende Nadeln erhalten; es scheint mit dem von Fischer und Wacker[1]) beschriebenen Product identisch zu sein. *Mg.*

Levinstein Limited Crampsall Vale Chemical Works Manchester. Verfahren zur Darstellung einer dichlorirten Base aus Benzidin[2]). — Levinstein limited (Manchester) erhalten durch Einwirkung von Chlorkalk oder dergl. in saurer Lösung auf das von Strakosch beschriebene Diacetbenzidin vom Schmelzp. 315°[3]) das Diacetylproduct eines bei 133° in Nädelchen krystallisirenden Dichlorbenzidins von der muthmafslichen Formel:

---

[1]) Ber. **21**, 2612. — [2]) D. R.-P. Nr. 94410; Patentbl. **18**, 46. — [3]) Ber. **5**, 236.



Die mit dieser Base hergestellten Tetrazofarbstoffe sind den nicht chlorirten Producten an Blaustich und Säureechtheit überlegen. *Mg.*

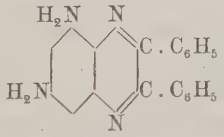
Levinstein, Limited, in Manchester. Darstellung neuer Chlor- und Bromderivate des Benzidins und neuer direct färbender Baumwollfarbstoffe, die sich von solchen substituirten Benzidinen ableiten [Franz. Pat. Nr. 265155][1]). — Diacetbenzidin wird in Schwefelsäure gelöst und in Eiswasser eingerührt; dann setzt man bei 0° so viel 10proc. Chlorkalklösung oder unterchlorigsaures Natron hinzu, dafs 4 Mol. actives Chlor entwickelt werden. Das Gemenge wird auf 40° erwärmt. Es scheidet sich das chlorirte Diacetbenzidin aus, welches durch Kochen mit Mineralsäuren verseift wird. Die neue Base, *Dichlorbenzidin*, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und verdünnter Salzsäure, und schmilzt bei 133°. Die Chlorirung kann auch durch Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Lösung des Diacetbenzidins geschehen. Das in analoger Weise erhaltene *Dibrombenzidin* schmilzt bei 103 bis 104°; dessen Chlorhydrat und Sulfat sind in warmem Wasser leicht löslich. Analog läfst sich ferner das *Dichlortolidin* vom Schmelzp. 290° und das *Dibromtolidin* vom Schmelzp. 122 bis 123° erhalten. Diese halogenisirten Benzidine lassen sich auf werthvolle Azofarbstoffe verarbeiten, welche ebenso leicht ungebeizte Baumwolle anfärben, wie die Benzidinazofarbstoffe. *Sd.*

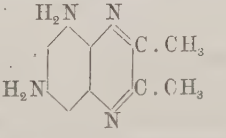
Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Darstellung neuer Amine, die sich sowohl von Benzidinbasen als auch vom Diphenylamin ableiten lassen, und von Farbstoffen aus diesen Diamidoderivaten [Franz. Pat. Nr. 255157][2]). — o-Chlor-a-m-nitrobenzolsulfosäure wird mit einer Benzidinbase in 50proc. heifsem Alkohol gelöst und die Lösung sechs Stunden lang auf 150° erhitzt. Unter Abspaltung von Chlorwasserstoff entstehen die *neuen Amine* [z. B. $NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH-C_6H_3(NO_2)SO_3H$]. Die Nitrogruppen können in denselben leicht mit Schwefelnatrium reducirt werden. Diese Amine können in üblicher Weise diazotirt und auf werthvolle Azofarbstoffe verarbeitet werden. *Sd.*

---

[1]) Chemikerzeit. **21**, 722 u. 723. — [2]) Daselbst, S. 856.

R. Nietzki und Hans Hagenbach. Die Reduction des Pikramids[1]). — Das in der Reihe der Isomeren bisher noch fehlende *asymmetrische 1-2-4-6-Tetramidobenzol*, zu dessen Darstellung von verschiedenen Forschern zahlreiche vergebliche Versuche gemacht worden sind, wurde durch Reduction des Pikramids unter besonderen Vorsichtsmafsregeln erhalten. In eine Lösung von 20 g Zinnchlorür in 100 g concentrirter Salzsäure, der man reichlich granulirtes Zinn hinzufügt, trägt man fein vertheiltes Pikramid in Portionen von ca. 1 g ein und zertheilt dieses durch Schütteln. Durch Kühlung vermeidet man ein Steigen der Temperatur über 35 bis 40°. Die Reaction darf nicht stürmisch verlaufen, ebenso ist eine Anhäufung von nicht reducirtem Pikramid zu vermeiden. Die Reduction von 50 g Pikramid erfordert zwei bis drei Stunden Zeit und etwa $1^1{}_2$ Liter Salzsäure. Die ausgeschiedene Verbindung ist zinnfreies Hydrochlorid, wenn durch überschüssiges Zinn alles Zinntetrachlorid reducirt wird, im anderen Falle entsteht ein Tetrachloriddoppelsalz. Das ausgeschiedene Salz ist ein *dreisäuriges Hydrochlorid* des as-*Tetramidobenzols*, $C_6H_2(NH_2)_4 . 3HCl + H_2O$, aus dessen Lösung in wenig Wasser Alkohol ein *zweisäuriges, wasserfreies Hydrochlorid*, $C_6H_2(NH_4)_4 . 2HCl$, fällt, das sich durch Oxydation an der Luft leicht gelb färbt. Die wässerige Lösung des Hydrochlorids scheidet auf Zusatz von Schwefelsäure im Ueberschufs und Alkohol sechsseitige Blättchen des *Sulfats*, $C_6H_2(NH_2)_4 . 2H_2SO_4$, ab. Mit Diketonen liefert das asymmetrische Tetramidobenzol Chinoxaline, welche noch zwei freie Amidogruppen enthalten. Beim Erwärmen mit Benzil und etwas Ammoniak entsteht das *Diamidophenylchinoxalin* (I.), bei 260° schmelzende, gelbe Blättchen, welche sich in Salzsäure mit rother Farbe lösen. Durch Einwirkung von Diacetyl entsteht ein bei 228° schmelzendes *Diamidomethylchinoxalin* (II.). Die Base bildet hellgelbe, das Hydrochlorid dunkelrothe Nadeln:

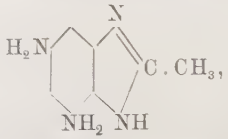
I. 

II. 

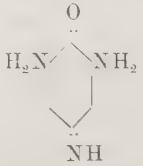
Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht das Tetramidobenzolsalz in ein *Tetracetylderivat*, $C_6H_2(NHC_2H_3O)_4$, über, welches bei 245° schmilzt und aus Wasser oder Eisessig in farblosen Nadeln krystallisirt. Beim Erwärmen des Tetracetyl-

[1]) Ber. **30**, 539—545.

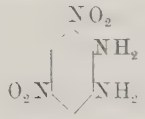
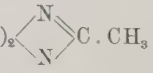
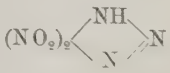
derivates mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine *Anhydrobase* von der Constitution:



deren *Sulfat*, $C_7H_8N_4 . H_2SO_4$, durch Zusatz von Alkohol zur schwefelsauren Lösung in farblosen Krystallen ausfällt. Durch Eisenchlorid wird das Tetramidobenzol in das Hydrochlorid eines *Diamidochinonimids*, $C_6H_2(NH_2)_2:NH:O$, übergeführt, welches stahlblaue, im durchfallenden Licht braun erscheinende Nadeln bildet. Dieses läfst sich durch Reduction in das gewöhnliche Triamidophenol verwandeln und giebt mit Diacetyl keine Chinolinreaction und besitzt mithin die Constitution:

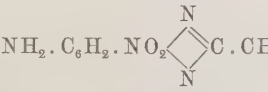


Bei der partiellen Reduction des Pikramids oder Pikrylchlorids mit Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff entsteht aufser dem von Norton und Elliot[1]) beschriebenen Dinitrodiamidobenzol in der Wärme auch ein Triamidonitrobenzol. Beide Körper können durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Hydrochloride getrennt werden. Die bei der Reduction entstandenen dunkelrothen Krystalle werden mit Salzsäure zur Trockne eingedampft. Beim Ausziehen mit siedendem Wasser geht nur das Hydrochlorid des Triamidonitrobenzols in Lösung und krystallisirt daraus durch Zusatz von Salzsäure in gelbgrauen Nadeln. Der Rückstand wird mit starker Salzsäure ausgekocht und aus dem Filtrat das *Diamidodinitrobenzol* gefällt, welches aus Eisessig in rothen Nadeln mit bläulichem Reflex krystallisirt und den Schmelzp. 215° besitzt. In diesem Körper befinden sich die Amidogruppen in o-Stellung (I.). Verseift man das von Norton und Elliot beschriebene Acetylderivat:

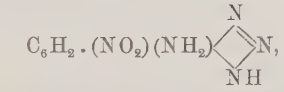
I.  II.  III. 

[1]) Ber. 11, 327; JB. f. 1878, S. 465.

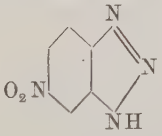
der Base mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht eine bei 242° schmelzende, in gelben Nadeln krystallisirende *Anhydrobase* (II.), welche nur schwach basische, aber deutlich saure Eigenschaften zeigt, da sie mit Ammoniak ein krystallinisches Salz bildet, welches über 160° sein Ammoniak völlig verliert. Fügt man zur sauren Lösung des Dinitrodiamidobenzols Natriumnitrit, so scheidet sich ein *Azimid* (III.) in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 198° ab. Es bildet mit Ammoniak ein in Nadeln krystallisirendes Salz. — Das *Triamidonitrobenzol* krystallisirt aus Alkohol in goldschimmernden, rothen Schuppen, welche ohne zu schmelzen sich bei 260° zersetzen. Es bildet ein bei 243° schmelzendes *Triacetylderivat*, aus welchem durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure eine in schön rothen Nadeln krystallisirende *Anhydrobase*:



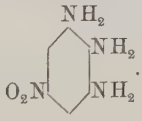
erhalten wird. Das Triamidonitrobenzol liefert mit Diacetyl ein schwach basisches *Chinoxalin*, mit wenig Essigsäureanhydrid ein *Monacetylderivat*. Das letztere wird durch salpetrige Säure in ein *Azimid* verwandelt, enthält mithin zwei freie Amidogruppen in o-Stellung. Aus dem acetylirten Azimid entsteht durch Verseifung das *Amidonitroazimid*:



in dunkelgelben, unschmelzbaren Nadeln. Wird das Amidoazimid in die Diazoverbindung verwandelt und diese mit Alkohol gekocht, so entsteht ein *Nitroazimid*, welches mit dem von Hofmann aus Dinitroanilin dargestellten Körper, dem zweifellos die Constitution:



zukommt, identisch ist. Demnach müssen in dem Triamidobenzol die drei Amidogruppen benachbart sein, entsprechend der Formel:



Bei der partiellen Reduction des Pikramids werden also zunächst die benachbart stehenden Nitrogruppen nach einander reducirt, während die vereinzelt stehende Gruppe bis zuletzt intact bleibt. *Hr.*

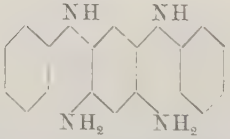
R. Nietzki und A. Schedler. Synthese von symmetrischem Tetraamidobenzol vermittelst Dinitrodichlorbenzol[1]). — Ein Dinitroderivat des p-Dichlorbenzols:

$$C_6H_2\begin{matrix}NO_2 & \ldots & 1\\ NO_2 & \ldots & 4\\ Cl & \ldots & 2\\ Cl & \ldots & 6\end{matrix}$$

wurde von Rüttger untersucht und hierbei constatirt, dafs nur ein Cl-Atom desselben beweglich ist. Das gleiche Verhalten giebt Körner[2]) von dem durch Nitrirung des m-Dichlorbenzols erhaltenen Dinitroderivat:

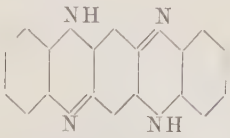
$$C_6H_2\begin{matrix}Cl & \ldots & 1\\ Cl & \ldots & 3\\ NO_2 & \ldots & 4\\ NO_2 & \ldots & 6\end{matrix}$$

an. Nietzki und Schedler fanden nun, dafs das Körner'sche Dinitroderivat (hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 103°) bei gelinder Einwirkung von alkoholischem Ammon unter Austausch eines Chloratoms Amidodinitrochlorbenzol liefert (orangegelbe Nadeln, Schmelzp. 174°, welche mit Zinnchlorür und HCl in Triamidochlorbenzol übergehen), dagegen beim Erhitzen im Rohre auf 140° bildet sich Dinitrodiamidobenzol, welches schon früher von Nietzki und Hagenbach durch Nitriren von Diacetyl-m-phenylendiamin erhalten wurde; Schmelzpunkt gegen 300°[3]). Dieses geht leicht in Tetraamidobenzol über. Bei Einwirkung von Anilin auf das Dinitrochlorbenzol entsteht zunächst Dinitrochlordiphenylamin (orangerothe, bei 120° schmelzende Nadeln) und dann Dianilidodinitrobenzol (bei 186° schmelzende rothe Prismen aus Alkohol). Das hieraus durch Reduction erhaltene Diphenyltetraamidobenzol bildet farblose, bei 207° schmelzende Nadeln. Vermöge seiner Constitution:



schien es das geeignete Ausgangsmaterial für die Synthese der Fluorindine zu sein, deren einfachsten Vertreter O. Fischer und E. Hepp die Formel:

[1]) Ber. 30, 1666—1669. — [2]) JB. f. 1875, S. 323. — [3]) Ber. 20, 334.



zuertheilen. Das gegen Oxydationsmittel indifferente Verhalten des Diphenyltetraamidobenzols ist geeignet, die Bedenken, welche Nietzki gegen die Fischer-Hepp'sche Formel ausspricht, zu verstärken [1]). Das Chlorhydrat der Base giebt, für sich erhitzt, einen violetten, an Indulin erinnernden Farbstoff, vielleicht ein Amidofluorindin. *Mg.*

Phenole.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ueberführung von Phenolen, Naphtolen, Dioxynaphtalinen in neue Producte, welche an Stelle der OH-Gruppe den Atomcomplex $-OCH_2N<^{R}_{R}$ enthalten. D. R. P. Nr. 89979 [2]). — Formaldehyd wirkt auf ein Gemisch von Mono- oder Dioxybenzolen oder -Naphtalinen und einem secundären Amin so ein, dafs die Hydroxylgruppe unter Wasserbildung austritt und der Formaldehyd das Phenol (etc.) und das Amin mit einander verbindet: $C_6H_5-OH + CH_2O + HN(CH_3)_2 = H_2O + C_6H_5-OCH_2N(CH_3)_2$. Die neuen Körper sind gut krystallisirend, in Wasser und Alkalien unlöslich, in verdünnten Säuren leicht löslich. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Darstellung von aromatischen Phenolen mit im Kern substituirter CH_2NR_2-Gruppe. D.R.-P. Nr. 92309 [3]) (Zus. zu Patent Nr. 89979). — Wendet man an Stelle der im vorigen Patente aufgeführten Phenole Phenol selbst oder Acetamidophenol oder Oxychinolin an, so tritt die CH_2NR_2-Gruppe nicht an die Hydroxylgruppe, sondern in den Kern ein. Beim Phenol verläuft die Reaction in jeder der beiden Weisen. Die im Kern substituirten Producte lassen sich jedoch leicht durch ihre Alkalilöslichkeit von den anderen trennen. Diese Körper dienen medicinischen Zwecken. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. 90907 und 90904 [4]) (Zus. zu Patent Nr. 89979). — Abänderung des Verfahrens des Hauptpatents dahin, dafs man

[1]) Chem. d. org. Farbstoffe, S. 231. — [2]) Patentbl. 18, 26. — [3]) Daselbst, S. 394. — [4]) Daselbst, S. 170.

zuerst Formaldehyd mit secundären fetten Aminen condensirt und die so entstandenen tertiären Basen auf die Phenole einwirken läfst. *Ldt.*

Leonhard Lederer. Verfahren zur Isolirung hydroxylirter Phenoläther aus Gemengen. D. R.-P. Nr. 94 947 [1]). — Die hydroxylirten Phenoläther vermögen mit Kaliumcarbonat krystallisirte Verbindungen zu bilden, mit deren Hülfe sie aus Gemengen mit Phenolen und anderen Substanzen abgeschieden werden können. Die beim Versetzen solcher Gemenge mit Kaliumcarbonat und Wasser entstehende Krystallmasse wird abgeprefst, mit Aether gewaschen, mit verdünnten Säuren zersetzt und der reine Phenoläther mit Wasserdampf übergetrieben. *Se.*

R. Ruggeri. Nachweis von „Dulcin" [Paraphenetolcarbamid] [2]). — Eine kleine Menge Substanz wird mit Silbernitrat oder Sublimat zur Trockne gebracht, worauf sich eine brillante violette Färbung entwickelt, die noch stärker auftritt, wenn bei 160° getrocknet wird. Die Extraction aus Nahrungsmitteln wird am besten nach Morpurgo ausgeführt. Jorissen [3]) wendete zum Nachweis Quecksilbernitrat an. *Bl.*

W. P. Bradley and F. Kiffen. Paraisobutylphenoxyacetic acid [4]). — Paraisobutylphenoxyessigsäure wurde nach den von Giacosa (J. pr. Chem. **19**, 396) und von Fritzsche (J. pr. Chem. **20**, 269) angegebenen Methoden zur Herstellung von Phenoxyessigsäure erhalten. Ein Gemisch der Natriumsalze von Paraisobutylphenol und von Chloressigsäure wurde unter beständigem Umrühren anderthalb Stunden in eisernen Pfannen erhitzt. Das braune Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit Schwefelsäure neutralisirt, die wässerige Natriumsulfatlösung abgeschieden und das unveränderte Phenol nach dem Versetzen mit Natriumcarbonat ausgeäthert. Die Säure bildet aus Ligroin umkrystallisirt weifse, radial angeordnete Krystalle, Schmelzp. 86,5°, die unlöslich in Wasser, in allen Lösungsmitteln aber sehr leicht löslich sind. Die Salze sind mit Ausnahme des Quecksilber- und Eisensalzes mehr oder weniger löslich in Wasser. Das Ammoniumsalz zersetzt sich beim Kochen unter Verflüchtigung der am Geruch erkenntlichen Säure. Die Esterbildung geht schon vor sich beim Stehen der alkoholischen Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur. Der Methylester ist eine weinfarbene zähe Flüssigkeit von aro-

[1]) Patentbl. **18**, 860. — [2]) Ann. del Lab. chim. centr. delle Gabelle III, 138—145; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. **16**, 828. — [3]) JB. f. 1896, S. 2285. — [4]) Amer. Chem. J. **19**, 70—76.

matischem Geruch. Durch concentrirtes Ammoniak wird dieser Ester in das p-Isobutylphenoxyessigsäureamid verwandelt. Dasselbe schmilzt bei 134°, ist in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem schwer löslich. Das Anilid, $C_4H_9C_6H_4OCH_2CONHC_6H_5$, entsteht bei einstündigem Erwärmen von Anilin mit der Säure auf 150° und bildet Krystalle, die bei 97° schmelzen. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Das Metanitroanilid, $C_4H_9C_6H_4OCH_2CONHC_6H_4NO_2$, bildet gelbbraune Nadeln vom Schmelzp. 136 bis 139°. — Mit rauchender Salpetersäure behandelt, entsteht aus dem Anilid eine Tetranitroverbindung; dieselbe bildet dunkelgelbe Krystallwarzen, Schmelzp. 135 bis 140°. Beim Behandeln der Tetranitroverbindung mit alkoholischem Kali spaltet dieselbe o-p-Dinitroanilin ab, Schmelzp. 176,5°. Die Verbindung scheint demnach also ein Paraisobutyldinitrophenoxyacet-o-p-dinitroanilid zu sein:

$$C_4H_9(NO_2)_2C_6H_2OCH_2CONHC_6H_3\begin{matrix}NO_{2[2]}\\NO_{2[4]}\end{matrix}.$$

Das o-Toluid, $C_4H_9C_6H_4OCH_2CONHC_6H_4CH_3$, bildet weifse Blättchen, Schmelzp. 91°; das p-Toluid schmilzt bei 122°. Das p-Isobutylphenoxyacetphenylhydrazid, $C_4H_9C_6H_4OCH_2CONHNHC_6H_5$, wurde erhalten durch Erhitzen des Methyläthers mit Phenylhydrazin auf 110°; farblose Krystalle, Schmelzp. 171,5°. *Bru.*

A. Schoonjans[1]) stellte *Anisoylacetylessigsäure-Aethyläther und Derivate* desselben nach dem von Claisen[2]) für die Gewinnung von Benzoylacetylessigsäure-Aethyläther angegebenen Verfahren dar. Er erhielt *Anisoylchlorid* durch Einwirkung gleicher Moleküle Anissäure und Phosphorpentachlorid auf einander, Entfernung des gebildeten Phosphoroxychlorids vermittelst Durchleiten eines trockenen Luftstromes durch die Flüssigkeit und fractionirte Destillation des Rückstandes. Das so gewonnene *Anisoylchlorid*, $C_6H_4(OCH_3)COCl$, bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unter 35 mm Druck bei 160 bis 164°, unter 24 mm Druck bei 152 bis 153° und unter 14 mm Druck bei 145° siedet, und beim Abkühlen zu weifsen, bei 22° schmelzenden Nadeln erstarrt. Zur Darstellung des Anisoylacetylessigsäure-Aethyläthers wird folgendermafsen verfahren: 35,4 g Natrium werden in 550 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Alkohol auf 600 ccm gebracht und nun 100 g Acetylessigsäure-Aethyläther unter Eiskühlung in Zwischenräumen von je 15 Minuten mit 300 ccm dieser Natriumalkoholatlösung und 65,75 g Anisoylchlorid, dann

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] **33**, 810. — [2]) Ann. Chem. **291**, 53.

mit 150 ccm Natriumalkoholatlösung und 32,87 g Anisoylchlorid, dann mit 75 ccm Natriumalkoholatlösung und 16,44 g Anisoylchlorid, dann mit 38 ccm Natriumalkoholatlösung und 8,22 g Anisoylchlorid, dann mit 19 ccm Natriumalkoholatlösung und 4,11 g Anisoylchlorid und endlich mit 18 ccm Natriumalkoholatlösung und 4,11 g Anisoylchlorid, in Summa also mit 600 ccm Natriumalkoholatlösung und 131,5 g Anisoylchlorid versetzt. Der gröfste Theil des Alkohols wird im luftleeren Raume abdestillirt, der Rückstand mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, unter Zusatz von Eis mit Essigsäure angesäuert, das sich abscheidende braune Oel mit Aether aufgenommen und der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Ester durch mehrmaliges Lösen in Soda und Fällen mit Essigsäure gereinigt. Der so gewonnene *Anisoylacetylessigsäure-Aethyläther*, $CH[-COCH_3,-COC_6H_4(OCH_3)]COOC_2H_5$, zersetzt sich beim Destilliren im luftleeren Raume. Er giebt, ebenso wie der Benzoylacetylessigsäure-Aethyläther, in alkoholischer Lösung mit Kupferacetat eine hellblaue Metallverbindung von der Formel $Cu(C_{14}H_{17}O_5)_2$, welche aus Alkohol in kleinen Tafeln, aus Chloroform in kurzen, dicken Nadeln krystallisirt. Durch Schütteln mit einer 10 proc. Ammoniaklösung wird er in den *Anisoylessigsäure-Aethyläther*, $CH_2[COC_6H_4(OCH_3)]COOC_2H_5$, übergeführt, welcher eine farblose, unter 10 mm Druck bei 140 bis 142° siedende, in Wasser unlösliche, mit Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch darstellt. Er hat das spec. Gew. 1,0338 bei 19°, wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid tief roth gefärbt und giebt mit Kupferacetat eine olivengrüne *Metallverbindung* von der Formel $Cu(C_{12}H_{13}O_4)_2$, welche aus Chloroform oder Alkohol in kleinen, bei 180° sich zersetzenden Nadeln krystallisirt. Beim Behandeln in Eisessiglösung mit Hydroxylaminchlorhydrat geht er in das *Anisylisoxazolon*, $C_{10}H_9NO_3$, über, welches aus Alkohol in langen, gelben, bei 143° unter Zersetzung schmelzenden, in Ligroin wenig, in der Hitze in Benzol und in der Kälte in Alkalien leicht löslichen Nadeln krystallisirt, ammoniakalische Silbernitratlösung reducirt und in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid tief schwarz gefärbt wird. Bei dem Versuche, den Anisoylessigsäure-Aethyläther mit alkoholischem Kali zu verseifen, wurde er stets in essigsaures und anissaures Kalium zersetzt. Aus den Destillationsrückständen des Anisoylessigsäure-Aethyläthers wurde endlich noch eine Säure abgeschieden, welche Verfasser als *Dehydroanisoylessigsäure* von der Formel $C_{20}H_{16}O_6$ auffafst. Dieselbe bildet goldgelbe, krystallinische, glänzende, bei 191° schmelzende, in

Chloroform leicht, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Blättchen, wird in alkoholischer Lösung prächtig purpurroth gefärbt und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe. Diese Farbe geht beim Erwärmen in Braun mit grüner Fluorescenz über und beim noch stärkeren Erhitzen entfärbt sich die Flüssigkeit, ohne die ursprüngliche Farbe beim Abkühlen oder Verdünnen mit Wasser wieder zu erhalten. Die Dehydroanisoylessigsäure löst sich in der Kälte in Ammoniak, und die mit Salpetersäure genau neutralisirte Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelblichen, käsigen, lichtbeständigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag. *Wt.*

E. Merck. Zur Kenntnifs der Einwirkung von Phosgen bezw. Chlorkohlensäureester auf p-Acetylamidophenole und p-Oxyphenylurethane [1]). — Leitet man Phosgen in eine Lösung von 5 Thln. p-Acetylamidophenol in 100 Thln. 1,4proc. Natronlauge bis zur sauren Reaction ein, so reagirt das Gemenge nach folgender Gleichung:

I. $2\,CH_3CONHC_6H_4OH + COCl_2 = 2\,HCl + (CH_3CONHC_6H_4O)_2CO.$

Versetzt man eine Lösung von 5 Thln. Acetylamidophenol in 10 Thln. Alkohol abwechselnd in kleinen Mengen mit 5 Thln. Chlorkohlensäureester und 1,2 Thln. Natrium als Aethylat, so geht die Reaction nach folgender Gleichung vor sich:

II. $OHC_6H_4NHCOCH_3 + ClCOOC_2H_5 = HCl + C_2H_5COOC_6H_4NHCOCH_3.$

Analog der Gleichung I reagiren Phosgen und Oxyphenylurethan auf einander ein unter Bildung von $CO(OC_6H_4NHCOOC_2H_5)_2$ und analog der Gleichung II Chlorkohlensäureester und Oxyphenylurethan unter Bildung von $C_2H_5CO.OC_6H_4NHCOOC_2H_5$. Mit Hülfe dieser vier Reactionen wurden folgende Verbindungen dargestellt: p-Kohlensäurediacetanilidester (p-Acetanilidcarbonat), Blättchen, Schmelzp. ca. 200°, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; p-Kohlensäurepropionanilidester (p-Propionanilidcarbonat), $CO(O.C_6H_4.NH.CO.C_2H_5)_2$, Blätter, Schmelzp. 180° aus Alkohol, wenig löslich in Wasser. p-Kohlensäuredibenzanilidester (p-Benzoylanilidcarbonat), $CO(OC_6H_4.NH.COC_6H_5)_2$, mikrokrystallinisches Pulver, Schmelzp. 220° unter Zersetzung, wenig löslich in Aether, fast unlöslich in Alkohol und Wasser; p-Kohlensäurediphenyläthylurethanester (p-Phenyläthylurethancarbonat), $CO(OC_6H_4NHCOOC_2H_5)_2$, weifse Blättchen, Schmelzp. 184°, leicht

[1]) Ber. über d. Jahr 1896, S. 5—11; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 468.

löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser; p-Kohlensäurediphenylpropylurethanester (p-Phenylpropylurethancarbonat), weifse Blättchen, Schmelzp. 155°, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; p-Kohlensäureacetanilidäthylester, $CH_3.CO.NH.C_6H_4O.COOC_2H_5$, Nadeln, Schmelzp. 120° aus Alkohol, schwer löslich in Wasser; p-Kohlensäureacetanilidpropylester, Blätter, Schmelzp. 105 bis 108° aus Alkohol, schwer löslich in Wasser; *p-Kohlensäureacetanilidbutylester*, atlasglänzende Krystalle, Schmelzp. 117 bis 120°; *p-Kohlensäurepropionanilidäthylester*, Nadeln oder Blätter, Schmelzp. 101 bis 103°; p-Kohlensäurebenzanilidäthylester, Nadeln, Schmelzp. 183 bis 184°, unlöslich in Wasser; *p-Kohlensäureamygdalylanilidmethylester* (Phenylglycolyl-p-amidophenylmethylcarbonat) schmilzt bei 135 bis 136°, der entsprechende *Aethylester* bei 162 bis 163°. Letzterer kommt als Amygdophenin in den Handel. *p-Kohlensäurephenyläthylurethanmethylester* bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 104 bis 105°, während die Blätter des *Aethylesters* bei 94 bis 96° schmelzen; der *Propylester* bildet Blätter, die bei 54 bis 56° schmelzen. *Bru.*

C. Kym[1]) stellte *p-Nitro- und p-Amidophenoxylessigsäure und einige Derivate* derselben dar. Er erhielt die schon früher von Fritzsche[2]) und Thate[3]) dargestellte p-Mononitrophenoxylessigsäure durch fünfstündiges Erhitzen von möglichst trockenem (bei 160 bis 170° getrocknetem) p-Nitrophenolnatrium mit etwas mehr als der berechneten Menge Chloressigäther auf 180°. Der hierbei entstehende *p-Mononitrophenoxylessigsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(-NO_2, -OCH_2COOC_2H_5)$, krystallisirt aus Alkohol in blafsgelben, glänzenden, bei 75 bis 76° schmelzenden Blättchen und wird am besten durch Erwärmen mit concentrirter, wässeriger Natronlauge verseift. Die so gewonnene *p-Mononitrophenoxylessigsäure*, $C_6H_4(-NO_2, -OCH_2COOH)$, bildet glänzende, blafsgelbe, bei 183 bis 184° schmelzende Blättchen. Beim Erhitzen mit Anilin geht sie in das *Anilid* $C_6H_4(-NO_2, -OCH_2CONHC_6H_5)$ über, welches aus Benzol krystallisirt in derben, glänzenden, blafsgelben, bei 168 bis 170° schmelzenden Nadeln, aus Aceton krystallisirt in ebenso gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 170 bis 171° erhalten wird. Es ist in Alkohol sehr wenig, in Benzol und Aceton in der Kälte wenig, in der Wärme ziemlich leicht löslich. Mit Zinn und Salzsäure wird es zu dem *p-Monoamidophenoxylessigsäureanilid*, $C_6H_4(-NH_2, -OCH_2CONHC_6H_5)$, reducirt, welches aus stark verdünntem

[1]) J. pr. Chem. [2] 55, 113. — [2]) JB. f. 1882, S. 819; siehe auch J. pr. Chem. [2] 20, 283 u. 290. — [3]) JB. f. 1884, S. 1218 ff.

Alkohol in farblosen, spiefsigen, bei 103 bis 104° schmelzenden, in Alkohol und heifsem Benzol sehr leicht, in Petroläther nicht löslichen Nadeln krystallisirt. *Acetyl-p-amidophenoxylessigsäure-anilid*, $C_6H_4[-NH(COCH_3), -OCH_2CONHC_6H_5]$, durch Behandeln des Anilids mit Essigsäureanhydrid gewonnen, bildet grofse, glänzend weifse, bei 204 bis 205° schmelzende, in kaltem Alkohol so gut wie gar nicht, in heifsem Alkohol sehr wenig, in siedendem Eisessig ziemlich lösliche Blättchen. Die freie *p-Monoamidophenoxylessigsäure*, $C_6H_4(-NH_2, -OCH_2COOH)$, wurde durch Reduction der Nitrosäure in alkoholischer Lösung mit Zinn- und Salzsäure erhalten. Sie bildet, aus Wasser krystallisirt, derbe, blafsgelbe Nadeln oder Prismen, welche beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, langsam verwittern, und in Aether gar nicht, in Alkohol so gut wie gar nicht, in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das durch Lösen der Amidosäure in wenig concentrirtem Ammoniak erhaltene *Ammoniumsalz*, $C_6H_4(-NH_2, -OCH_2COOH.NH_3)$, stellt feine, glänzende, bei 201 bis 202° schmelzende, in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln dar. Das *salzsaure Salz*, $C_6H_4(-NH_2.HCl, -OCH_2COOH)$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in feinen, langen, farblosen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, in Aether und Benzol nicht löslichen Nadeln ab. *Benzoyl-p-amidophenoxylessigsäure*, $C_6H_4[-NH(COC_6H_5), -OCH_2COOH]$, durch Behandeln der Amidosäure in ziemlich verdünnter alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt, krystallisirt in kleinen, büschelig gruppirten, bei 194 bis 195° schmelzenden, in kaltem Wasser nicht, in kaltem Alkohol sehr wenig, in heifsem Alkohol leicht löslichen Nädelchen. Die in gleicher Weise durch Behandeln der Amidosäure in alkalischer Lösung mit Essigsäureanhydrid gewonnene *Acetyl-p-amidophenoxylessigsäure*, $C_6H_4[-NH(COCH_3), -OCH_2COOH]$, bildet lange, glänzende, farblose, bei 175 bis 176° schmelzende, in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol und Aether wenig lösliche Nadeln. Sie besitzt zwar antipyretische Eigenschaften, aber doch nicht in dem Mafse wie das ihr nahestehende Phenacetin. Ihr *Natriumsalz* krystallisirt in langen, weifsen Nadeln. — Schliefslich wies Verfasser noch darauf hin, dafs das o-Nitrophenol sich gegen Chloressigsäureäther ebenso verhält wie das p-Nitrophenol. Der bei der Einwirkung von Chloressigsäureäther auf trockenes o-Nitrophenolnatrium gewonnene *o-Mononitrophenoxylessigsäure-Aethyläther* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, glänzenden, hellgelben, bei 46 bis 47° schmelzenden Nadeln und wird durch Erwärmen mit concentrirtem Alkali zu der blafsgelbe, fächerartig

gruppirte, bei 156 bis 157° schmelzende Nadeln bildenden *o-Mononitrophenoxylessigsäure* verseift. *Wt.*

Curtis C. Howard[1]) stellte *p-Amidophenoxylessigsäure* und Derivate derselben dar. Er erhielt die p-Amidophenoxylessigsäure durch Verseifung der p-Acetamidophenoxylessigsäure, welche einmal durch Reduction von p-Nitrophenoxylessigsäure mit Zinn und Eisessig und ferner auch durch Umsetzung von p-Acetamidophenolnatrium mit monochloressigsaurem Natrium gewonnen wurde. p-Nitrophenoxylessigsäure (20 g) wurde in Eisessig (150 g) gelöst, die Lösung mit granulirtem Zinn (36 g) versetzt, nachdem das Zinn gröfstentheils in Lösung gegangen, etwa die Hälfte des Eisessigs abdestillirt, der Rückstand mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die nach dem Eindampfen der Lösung hinterbleibende p-Acetamidophenoxylessigsäure aus Wasser umkrystallisirt. Ebenso wurde p-Acetamidophenol (15 g) mit Monochloressigsäure (10 g) gemischt, mit einer Lösung von Aetznatron (8 g) in circa 100 ccm Wasser einige Stunden gekocht, aus dem Reactionsgemisch die p-Acetamidophenoxylessigsäure mit Salzsäure ausgefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Auf solche Weise wird die *p-Acetamidophenoxylessigsäure*, $C_2H_3O{-}NH{-}C_6H_4O{-}CH_2COOH.H_2O$, in langen, feinen, weifsen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in heifsem Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer löslichen, im wasserfreien Zustande bei 174° schmelzenden Nadeln erhalten. Durch mehrstündiges Kochen mit der fünffachen Menge 20proc. Salzsäure wird sie in die *p-Amidophenoxylessigsäure*, $NH_2C_6H_4O CH_2COOH.H_2O$, übergeführt, welche prismatische, in Wasser schwer lösliche, über 300° schmelzende Krystalle bildet. Die *salzsaure p-Amidophenoxylessigsäure*, $NH_2C_6H_4OCH_2COOH.HCl$, aus welcher die freie Säure mittelst Natriumacetat abgeschieden wird, krystallisirt in feinen, weifsen, in Wasser sehr leicht, in wässeriger Salzsäure ziemlich schwer löslichen Nadeln. Durch Behandeln mit cyansaurem Kali geht sie in das flache, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende, bei 195° schmelzende Prismen darstellende *p-Phenoxylessigsäurecarbamid*, $NH_2CONHC_6H_4OCH_2COOH$, über, welches den süfsen Geschmack des p-Phenetolcarbamids (Dulcins) nicht besitzt und sich sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser und sehr leicht in siedendem Alkohol löst. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung erhält man das *p-Phenoxyl-*

[1]) Ber. 30, 545.

essigsäureäthylätherearbamid, $NH_2CONHC_6H_4OCH_2COOC_2H$, in kleinen, weifsen, wasserfreien, bei 148° schmelzenden, in kaltem Wasser und kaltem Alkohol wenig, in siedendem Wasser und Alkohol ziemlich reichlich löslichen Nadeln. Das *p-Phenoxylessigsäurehydrazin*, $NH_2NHC_6H_4OCH_2COOH.H_2O$, endlich wurde nach der Methode von V. Meyer und Lecco dargestellt. Das *salzsaure Salz* bildet eine weifse, krystallinische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Masse. Durch Behandeln desselben in concentrirt wässeriger Lösung mit Natriumacetat erhält man das freie Hydrazin in kleinen, weifsen, sich bald gelb färbenden, bei 146° schmelzenden, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in Wasser leicht, in Alkohol fast nicht löslichen Krystallen. *Wt.*

Curtis C. Howard[1]) beschrieb im Weiteren[2]) einige *Derivate der p-Amidophenoxylessigsäure*, und zwar zuerst einige Abkömmlinge des von ihm schon (l. c.) beschriebenen p-Phenoxylessigsäurehydrazins. Er erhielt das *Benzyliden-p-Phenoxylessigsäurehydrazon*, $C_{15}H_{14}N_2O_3$, durch Versetzen des in Alkohol suspendirten Hydrazins mit etwas mehr als der 1 Mol. entsprechenden Menge Benzaldehyd in grünlich gelben, bei 158° schmelzenden Blättchen. Der aus dem p-Phenoxylessigsäurehydrazin in der üblichen Weise mittelst dioxyweinsauren Natriums dargestellte *tartrazinartige Farbstoff* $C_{20}H_{18}N_4O_{10}$ ist von orangerother Farbe, schmilzt bei 242°, ist in Wasser äufserst schwer löslich und färbt Wolle im sauren Bade in kräftigen tartrazinähnlichen Tönen. Das durch Behandeln des p-Phenoxylessigsäurehydrazins mit etwas mehr als der 1 Mol. entsprechenden Menge Acetessigäther in alkoholischer Lösung gewonnene *p-Phenoxylessigsäuremethylpyrazolon*, $C_{12}H_{12}N_2O_4$, krystallisirt in sehr feinen, weifsen, bei 211° schmelzenden Nadeln. Der *Methyläther* der Verbindung und ebenso das dem Antipyrin entsprechende Methylirungsproduct wurden nur in Form von in Wasser äufserst leicht löslichen Oelen erhalten, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnten. Die beim Nitriren der p-Acetamidophenoxylessigsäure mit rauchender Salpetersäure unter starker Kühlung mit Eis entstehende *o-m-Dinitro-p-acetamidophenoxylessigsäure*, $C_{10}H_9N_3O_8$, bildet in heifsem Wasser schwer lösliche, feine, schwach gelbliche, bei 205° schmelzende Kryställchen und wird durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das *Anhydrid des μ-Methyl-m-amido-p-phenoxylessigsäureimidazols*, $C_{10}H_9N_3O_2$, übergeführt, welches glänzende, farblose, bei 243° schmelzende, in Wasser ziemlich schwer, in Aether sehr schwer,

[1]) Ber. **30**, 2103. — [2]) Siehe vorstehendes Referat.

in Alkohol leicht lösliche Blättchen darstellt, sich in Aetzalkalien löst, durch salpetrige Säure nicht verändert wird und mit Säuren beständige Salze giebt, deren charakteristischstes das in Wasser äufserst schwer lösliche salpetersaure Salz ist (1 Thl. löst sich bei 15° in 750 Thln. Wasser). Beim Nitriren der p-Amidophenoxylessigsäure in viel concentrirter Schwefelsäure mit der für 1 Mol. berechneten Menge Kaliumnitrat bei Temperaturen unterhalb 5° erhält man die *o-Nitro-p-amidophenoxylessigsäure*, $C_8H_8N_2O_5$, in bräunlich gelben, prismatischen, bei 196° schmelzenden Krystallen. Durch Zinn und Salzsäure wird dieselbe in das weifse, feine, bei 225° schmelzende, Prismen darstellende *o-p-Diamidophenoxylessigsäureanhydrid*, $C_8H_7N_3O_2$, übergeführt, welches sich als diazotirbar erwies, mit o-Diketonen nicht reagirt, mit Säuren beständige Salze bildet, aber auch sich in ätzenden Alkalien löst. Der *p-Amidophenoxylessigsäure-Aethyläther*, $C_{10}H_{13}NO_3$, wurde endlich in langen, farblosen, bei 58° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol äufserst leicht, in Petroläther schwerer löslichen Prismen und das *p-Acetamidophenoxylessigsäure-Phenetidid*, $C_{18}H_{20}N_2O_4$, durch Erhitzen molekularer Mengen der Säure und von p-Phenetidin anfangs in alkoholischer Lösung und dann nach dem Verdunsten des Alkohols auf 160°, in weifsen, mikroskopischen, bei 198° schmelzenden, in Wasser fast unlöslichen Krystallen gewonnen. *Wt.*

J. A. Widtsoe. Ueber die Oxime der Mucophenoxychlorsäure und Mucophenoxybromsäure[1]). — Während Hill und Cornelison[2]) nachgewiesen hatten, dafs die Methylester der Mucochlorsäure und Mucobromsäure im Gegensatz zu den freien Säuren nicht mit Hydroxylamin reagiren, fand Widtsoe bei der Untersuchung der Mucophenoxychlorsäure und Mucophenoxybromsäure, dafs hier die Methylester der beiden Säuren, ebenso wie die Säuren selbst, mit Hydroxylamin reagiren, wodurch sicher festgestellt ist, dafs diese Ester der Mucophenoxychlorsäure und Mucophenoxybromsäure die Aldehydgruppe enthalten, während es durch andere Versuche[3]) sehr wahrscheinlich gemacht ist, dafs die Mucochlorsäure und Mucobromsäure nicht die Aldehydgruppe enthalten, sondern die Constitution von Oxylactonen besitzen. Verfasser stellte *Mucophenoxybromoxim* dar nach dem von Hill und Cornelison (l. c.) angegebenen Verfahren, welches nur in

[1]) Amer. Chem. J. **19**, 627—641. — [2]) Daselbst **16**, 188, 277, 306. — [3]) Amer. Chem. J. **19**, 641—649, Fr. L. Dunlap: Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Mucochlorylchlorid, Mucobromylbromid und die correspondirenden Säuren.

so weit abgeändert wurde, dafs zur Lösung der Mucophenoxybromsäure 2 ccm 50 proc. Methylalkohols für jedes Gramm Säure verwendet wurden. Durch Behandeln einer neutralen Lösung des Oxims in Kalilauge mit Silbernitrat wurde das *Silbersalz des Mucophenoxybromoxims*, $C_4H_2(OC_6H_5)BrNO_3Ag$, als amorpher, voluminöser Niederschlag gewonnen, und durch Behandeln mit Jodmethyl in den *Methylester des Mucophenoxybromoxims*, $C_4H_2(OC_6H_5)BrNO_3CH_3$, übergeführt. Derselbe löst sich nicht in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, schwer in Aether, Methylalkohol und Chloroform, leichter in heifsem Aceton, Eisessig, Benzol und Toluol, schmilzt je nach der Art des Erhitzens bei 150 bis 165° bezw. 168 bis 170° und erwies sich als völlig identisch mit der durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Mucophenoxybromsäure-Methyläther in alkoholischer Lösung erhaltenen Verbindung. Dieser *Mucophenoxybromsäure-Methyläther*, $C_4H(OC_6H_5)BrO_3CH_3$, durch Behandeln von mucophenoxybromsaurem Silber mit Jodmethyl dargestellt, krystallisirt aus Ligroin in Nadeln, schmilzt bei 75 bis 76°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol und Eisessig, schwer in kaltem Ligroin und zersetzt sich sofort im directen Sonnenlichte, langsamer im zerstreuten Tageslichte. Während der Methylester des Mucophenoxybromoxims nicht durch Erhitzen des Oxims mit Methylalkohol erhalten werden kann, bildet sich der *Aethylester des Mucophenoxybromoxims*, $C_4H_2(OC_6H_5)BrNO_3C_2H_5$, leicht beim Erhitzen von Mucophenoxybromoxim mit absolutem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure. Derselbe krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in schönen, flachen, seideglänzenden, bei 122 bis 124° schmelzenden Nadeln und löst sich leicht in Alkohol, schwer in Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig, sehr schwer in siedendem Ligroin. *Mucophenoxybromoximanhydrid*, $C_4H(OC_6H_5)BrNO_2$, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine concentrirte Lösung von Mucophenoxybromoxim in Methyl- oder Aethylalkohol bei einer 20° nicht überschreitenden Temperatur. Es bildet, aus Benzol krystallisirt, perlmutterglänzende, weifse Schüppchen, schmilzt je nach der Art der Erhitzung bei 121° oder bei 124 bis 126°, löst sich nicht in Wasser, schwer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, leicht in Methylalkohol und Eisessig, und giebt beim Lösen in verdünnter Natronlauge Phenoxybrommaleïnimid vom Schmelzp. 140 bis 144° und Phenoxybrommaleïnsäureanhydrid vom Schmelzp. 90 bis 91°. Das *Phenoxybrommaleïnimid*, $C_4H(OC_6H_5)BrNO_2$, welches auch beim mehrstündigen Erhitzen des Mucophenoxybrom-

oxims in alkoholischer Lösung auf 100° oder auch durch Kochen des Mucophenoxybromoxims in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure erhalten wird, krystallisirt aus Benzol in grofsen, farblosen Tafeln, schmilzt je nach der Art der Erhitzung bei 144 bis 145° bezw. bei 148 bis 150° und löst sich leicht in Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform und fast gar nicht in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Mit 1 Mol. Methylalkohol krystallisirt es in langen Nadeln, welche bei 100° ihren Krystallalkohol verlieren. In verdünnten Alkalien löst es sich unter Bildung von Phenoxybrommaleïnsäure. Das *Silbersalz des Phenoxybrommaleïnimids*, $C_4(OC_6H_5)BrNO_2Ag$, bildet kleine, körnige, gelbliche Krystalle. Der *Methylester des Mucophenoxychloroxims*, $C_4H_2(OC_6H_5)ClNO_3$, entsteht nicht bei der directen Einwirkung von Methylalkohol auf das Oxim, wird aber beim Behandeln des Silbersalzes des Oxims mit Jodmethyl erhalten und krystallisirt aus Benzol in langen, seideglänzenden Nadeln. Er schmilzt je nach der Art der Erhitzung bei 156° bis 160° oder bei 162 bis 166° und ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und kaltem Chloroform, leicht löslich in heifsem Benzol und Toluol. Er erwies sich als völlig identisch mit der durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf den Mucophenoxychlorsäure-Methyläther gewonnenen Verbindung. Dieser *Mucophenoxychlorsäure Methyläther*, $C_4H(OC_6H_5)ClO_3CH_3$, durch Einwirkung von Jodmethyl auf mucophenoxychlorsaures Silber dargestellt, bildet bei 59° schmelzende, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln. Das beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine gut gekühlte, methylalkoholische Lösung von Mucophenoxychloroxim entstehende *Mucophenoxychloroximanhydrid*, $C_4H(OC_6H_5)ClNO_2$, krystallisisrt aus Schwefelkohlenstoff in grofsen, biegsamen, perlmutterglänzenden, bei 96 bis 98° schmelzenden, in Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Schuppen. Beim Erhitzen mit Wasser, oder in stark saurer alkoholischer Lösung verwandelt es sich in das isomere *Phenoxychlormaleïnimid*, $C_4H(OC_6H_5)ClNO_2$, welches auch durch mehrstündiges Erhitzen des Mucophenoxychloroxims in alkoholischer Lösung auf 100° erhalten wird. Dieses Phenoxychlormaleïnimid löst sich fast nicht in Ligroin, schwer in Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig, krystallisirt in abgeplatteten, bei 118 bis 119° schmelzenden Nadeln und wird beim Kochen mit Wasser in das saure Ammoniumsalz der Phenoxychlormaleïnsäure übergeführt.

Ebenso wie das Phenoxybrommaleïnimid krystallisirt auch das Phenoxychlormaleïnimid aus Methylalkohol mit 1 Mol. Krystallalkohol. *Wt.*

C. Häufsermann und G. Bauer[1]) berichteten im Verfolg ihrer Untersuchungen[2]) über *einige Abkömmlinge des Phenyläthers*. Sie erhielten den *p-Dioxyphenyläther*, $C_{12}H_{10}O_3$, durch längeres Kochen der mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzten salzsauren Lösung des p-Diaminophenyläthers und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in weifsen, bei 160 bis 161° schmelzenden, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol, Aether und heifsem Benzol leicht löslichen Schüppchen. Der *2-2'-Diaminophenyläther*, $C_{12}H_{12}N_2O$, wurde durch Reduction des 2-2'-Dinitrophenyläthers mit salzsaurer Zinnchlorürlösung in farblosen, bei 60° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Aether und Benzol weniger leicht löslichen Nädelchen gewonnen. In saurer Lösung mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzt, liefert er eine mit den gebräuchlichen Azocomponenten gelbe bis rothe Farbstoffe gebende Tetrazoverbindung. Das *salzsaure Salz*, $(C_6H_4NH_2)_2O.2HCl$, bildet feine, weifse, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. *2-Nitro-4-phenyläthercarbonsäure*, $C_{13}H_9NO_5$, durch drei- bis vierstündiges Erhitzen des Kaliumsalzes (1 Thl.) der 4-Chlor-3-nitrobenzoësäure mit in Phenol (4 Thln.) gelöstem Phenolkalium (2 Thln.) im Oelbade auf 140° dargestellt, wird aus Toluol krystallisirt in weifsen undeutlichen, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Benzol und Toluol etwas weniger leicht löslichen Kryställchen erhalten, welche auf 2 Mol. Säure 1 Mol. Krystalltoluol enthalten. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_5OC_6H_3(NO_2)COO]_2Ba$, krystallisirt aus Wasser in feinen, weifsen, in siedendem Wasser sehr schwer, in siedendem Alkohol etwas leichter löslichen Schüppchen. Die auf analoge Weise aus dem Kaliumsalz der 2-Chlor-5-nitrobenzoësäure dargestellte *4-Nitro-2-phenyläthercarbonsäure* fällt aus der heifsen, wässerigen Lösung in Form von weifsen, undeutlichen, bei 171 bis 172° schmelzenden Kryställchen aus. Das *Baryumsalz* krystallisirt aus 90 proc. Alkohol in feinen, weifsen Nadeln. Die aus dem Kaliumsalz der 4-Chlor-3-nitrobenzolsulfosäure gewonnene *2-Nitro-4-phenyläthersulfosäure*, $C_{12}H_9NSO_6$, bildet, aus Benzol krystallisirt, weifse, bei 89 bis 90° schmelzende, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in heifsem Benzol weniger leicht lösliche Schuppen. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_5OC_6H_3(NO_2)SO_3K$, krystallisirt aus 90 proc. Alkohol in feinen, weifsen Blättchen und das *Baryumsalz* aus Wasser in

[1]) Ber. 30, 738. — [2]) JB. f. 1896, S. 1145.

kleinen Spiefsen. Die aus dem Kaliumsalz der 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfosäure erhaltene *4-Nitro-2-phenglätherssulfosäure* endlich fällt aus ihrer concentrirten, wässerigen Lösung in Form feiner, weifser, bei 220° schmelzender, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Nadeln aus. *Wt.*

H. Schoepp. Trennung von Acetanilid, Exalgin, Phenacetin und Methacetin auf mikrochemischem Wege[1]). — Die Mischung wird nach Angabe des Verfassers in möglichst wenig concentrirter Salzsäure gelöst und wird dann mit dieser Lösung der nachstehende Gang eingeschlagen. A) Zu einem Tropfen der Lösung giebt man etwas gesättigte Bromnatriumlösung und einen Krystall chlorsaures Kalium, wodurch ein amorpher Niederschlag entsteht. Nach ca. einer Minute fügt man einen Tropfen 20 proc. Alkohols hinzu. Es scheiden sich zahlreiche Nadeln ab — Antifebrin. — B) 1. Zu einem Tropfen der obigen Lösung giebt man Jodjodkalium. Es entsteht ein amorpher Niederschlag, der sofort mit einem Tropfen Wasser aufzunehmen ist. Der hierbei in Wasser nicht lösliche Theil des Niederschlages verwandelt sich in braune vierkantige Blättchen — Exalgin. 2. Eine kleine Menge des trockenen Gemisches trägt man in einen Tropfen concentrirter Jodwasserstoffsäure, wobei braunrothe vierkantige oder rautenförmige Blättchen entstehen. Exalgin. 3. In einen Tropfen eines Gemisches gesättigter Jodwasserstoffsäure und Goldchloridchlorwasserstoffsäure trägt man eine kleine Menge des trockenen Gemisches. Braune vierkantige Blättchen zeigen Exalgin an. — C) 1. Einen Tropfen 20 proc. Alkohols und einen Krystall chlorsaures Kalium setzt man zu einem Tropfen der salzsauren Lösung. Es tritt zunächst eine leichte Trübung, dann Abscheidung von Krystallrosetten ein — Phenacetin. 2. Schöne hellgelbe Nadeln entstehen, wenn man zu einem Tropfen der Lösung etwas gesättigte Jodnatriumlösung fügt — Phenacetin. 3. In einen Tropfen Jodwasserstoffsäure bringt man etwas von dem trockenen Gemenge. Es entstehen hellgelbe Nadeln — Phenacetin. — D) 1. Salzsaure Lösung giebt mit Kaliumdichromat entweder nach einiger Zeit oder nach dem Erwärmen kreuzförmige Krystalle — Methacetin. 2. Ferrocyankalium zur Lösung gebracht, bildet gelbe Kuben — Methacetin. 3. Gesättigte Bromnatriumlösung und ein Krystall chlorsaures Kalium geben mit der Lösung beim Austrocknen auf dem Mikroexsiccator kreuzförmige Krystalle — Methacetin. *Tr.*

M. Hazard-Flamand, Boulogne, Seine. Darstellung von

[1]) Pharm. Zeitg. **42**, 106.

Orthochlorphenol. Franz. Pat. Nr. 265 901 [1]). — Das Verfahren beruht auf der Einwirkung von Chlor auf Phenol bei 40 bis 50°, wobei sich nur o- und p-Chlorphenol bilden. Die Bildung des p-Chlorphenols wird dadurch vermieden, dafs die Parastellung im Phenolmolekül durch leicht abspaltbare Gruppen, wie die Sulfogruppe, besetzt wird. So kann die aus Phenol und Schwefelsäure bei 105 bis 110° leicht darstellbare Phenol-p-sulfosäure in essigsaurer Lösung chlorirt und aus der erhaltenen Chlorphenolsulfosäure die Sulfogruppe im Autoclaven bei Gegenwart von Wasser wieder abgespalten werden. *Se.*

A. Piutti. Ueber ein o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinimid. [Bromopyrantin] [2]). — Um zu prüfen, wie sich die pharmakologische Wirkung des Pyrantins, p-Aethoxyphenylsuccinimids,

$$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C_2H_2$$

durch den Eintritt von Brom abändere, wurde durch Einwirkung von Brom auf das Imid in essigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur das *Brom-p-äthoxyphenylsuccinimid* dargestellt, welches farblose, bei 150 bis 151° schmelzende Nadeln bildet, die sich leicht in Alkohol, Chloroform, Essigsäure, wenig in Wasser und in Aether lösen. Die Constitution dieser Verbindung, welche das Brom in o-Stellung zur Aethoxylgruppe enthält, wurde, wie folgt, festgestellt. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure am Rückflufskühler bildet sich Bernsteinsäure und *o-Brom-p-phenetidinhydrochlorid*, glänzende Blättchen, welche sich unter Violettfärbung bei 256 bis 257° zersetzen. Aus siedendem Wasser krystallisirt das Salz in langen, platten, schwach rosa gefärbten Nadeln. Mit Eisenchlorid und Salzsäure giebt es die violette Indophenolreaction; mit Kaliumchromat oder Bichromat, auch mit Ferrocyankalium entstehen wenig lösliche, gut krystallisirende Salze, die durch Ueberschufs des Reagens leicht oxydirbar sind. Aus der wässerigen Lösung des Hydrochlorids wird durch Soda das *o-Brom-p-phenetidin* als braunes Oel abgeschieden, welches unter 25 mm Druck bei 200° übergeht und krystallinisch erstarrt. Aus Aether bildet die Base grofse, wenig gefärbte Tafeln vom Schmelzp. 47,2 bis 47,5° [Hodurek 46°] [3]), welche von E. Scacchi krystallographisch untersucht worden sind. Von dieser Base wurden das Bromhydrat, das Sulfat, das Oxalat und das Succinylderivat,

[1]) Chemikerzeit. **21**, 855. — [2]) Ber. **30**, 1170—1174. — [3]) Dieser JB., S. 1897; vgl. die abweichenden Angaben von Staedel: JB. f. 1883, S. 892.

welches wie die ursprüngliche Verbindung bei 150 bis 151° schmolz, dargestellt. Das *Phtalsäurederivat*,

$$C_2H_5O.Br.C_6H_3.N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4,$$

entsteht durch Erhitzen von o-Brom-p-phenetidin mit Phtalsäureanhydrid auf 200°. Farblose Nadeln aus Essigsäure vom Schmelzp. 195 bis 196°. Es entsteht auch direct durch Einwirkung von Brom auf das p-Aethoxyphenylphtalimid. — *o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinaminsäure*, $C_2H_5O.Br.C_6H_3.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$, wird durch Salzsäure aus der Lösung des o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinimids in wässerig-alkoholischer Kalilauge gefällt. Weifse, bei 149 bis 150° schmelzende Nadeln, welche in Wasser, Chloroform und Aether wenig löslich sind. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{13}NBrO_4Ag$, ist ein krystallinischer voluminöser Niederschlag. — Durch Bromirung des p-Nitrophenetols wurde das *o-Brom-p-nitrophenetol* in langen, bei 98° schmelzenden Prismen erhalten, welche bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure o-Brom-p-phenetidinhydrochlorid lieferten. Das letztere stimmte mit dem oben erwähnten Präparat in allen seinen Eigenschaften überein. — Nach C. Gioffredi zeigt das Hydrochlorid des o-Brom-p-phenetidins gegenüber dem Phenacetin und dem Pyrantin höheres toxisches Vermögen. Es wirkt energisch auf Blut, indem es das Oxyhämoglobin in Metahämoglobin umwandelt. Das Brompyrantin ist wahrscheinlich in Folge seiner Unlöslichkeit ziemlich wirkungslos.

Hr.

Nach dem der Société chimique des Usines du Rhône[1]) anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon patentirten Verfahren zur *Darstellung von p-Nitrophenol und aromatischen Nitrosulfosäuren* werden in die Phenoläther aromatischer Sulfosäuren zwei Nitrogruppen eingeführt, und die so entstehenden Dinitroderivate mittelst kaustischer Alkalien verseift. Die das Ausgangsmaterial bildenden Phenoläther werden aus den Phenolaten mit aromatischen Sulfochloriden erhalten. So entsteht aus dem Phenoläther der p-Toluolsulfosäure ein Dinitroderivat, welches bei der Verseifung *p-Nitrophenol* und *o-Nitro-p-toluolsulfosäure* liefert. *Wt.*

A. Rymsza. Zum Nachweis der Pikrinsäure und zur Unterscheidung von Dinitrokresolkalium [Safransurrogat][2]). — Nach längerem Maceriren des Objectes mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird mit dem dreifachen Volumen Alkohol verdünnt und

[1]) Patentbl. **18**, 205; D. R.-P. Nr. 91314. — [2]) Inaug.-Diss. Dorpat; Ref.: Zeitschr. anal. Chem. **36**, 813—814.

24 Stunden bei 50 bis 60° digerirt. Das Filtrat wird nach Verdunsten des Alkohols mittelst Petroläther entfettet, und nach Zusatz von Salzsäure mit Aether extrahirt. Im Verdunstungsrückstande wird auf Pikrinsäure geprüft 1. durch die Isopurpursäure-Reaction, 2. durch die Pikraminsäure-Reaction, 3. durch ammoniakalische Kupferlösung (gelbgrüner charakteristischer Niederschlag), 4. Färbung von Wolle. Salzsäure und Zinnchlorür geben nach Zusatz von Ammoniak mit Dinitrokresol kirschrothe, mit Pikrinsäure braunrothe Färbungen. Dinitrokresolkalium wird mit Zink und Salzsäure hellroth, Pikrinsäure erst blau, dann braungrünlich. *Bl.*

H. Verwer. Studien über Aluminate und Pikrate [1]). — Die optischen Eigenschaften der Lösungen von Pikraten, welche molekulare Mengen Pikrinsäure und Kohlenwasserstoff (Anthracen, Phenanthren, Reten) enthalten, sowie auch die in Lösungen vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen stehen im Einklang mit der Annahme, dafs bei Auflösung der Pikrate weitgehende Dissociation erfolgt ist. Die Pikrinsäure scheint ebenso wie mit ausgesprochenen Basen auch mit zahlreichen anderen Substanzen, insbesondere Alkoholen, zu farbigen Verbindungen sich vereinigen zu können, wogegen eine Zusammenlagerung von Säuren mit Pikrinsäure nicht stattfindet. Die Färbungen, welche Lösungen von Pikrinsäure in Wasser und Alkohol im Gegensatz zu den Lösungen in Chloroform und in Aether aufweisen, ermöglichen es, die Anwesenheit von Wasser und Alkohol im Aether zu erkennen und den Alkoholgehalt in Chloroform zu bestimmen. *Hr.*

Th. Zinke. Ueber die Einwirkung von Chlor auf o-Amidophenole und o-Diamine [2]). — Unter Bezugnahme auf frühere Untersuchungen [3]) giebt Verfasser zunächst eine Uebersicht über die bis jetzt erlangten Resultate. Siehe auch diesen JB., S. 1441, 1443, 1446 und folgendes Ref. *Kb.*

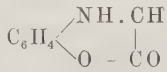
Fr. Hodes. Ueber die Einwirkung von Chlor auf o-Diamidopseudocumol [4]). — Das o-Diamidopseudocumol [5]) wurde wie die anderen Diamine mit Chlor behandelt. Das Reactionsproduct war aber flüssig. Dieses Oel konnte wohl mit Zinnchlorür zu *1-4-5-Trimethyl-6-chlorbrenzcatechin* reducirt werden, dagegen waren die an den anderen Ketochloriden beobachteten Reactionen mit Soda oder Chlorkalklösung hier nicht eingetreten. Das Brenzcatechin-

[1]) Diss. Erlangen 1896; Ref.: Ann. Phys. Bleibl. **21**, 228. — [2]) Ann. Chem. **296**, 135—158. — [3]) JB. f. 1888, S. 1447; f. 1889, S. 1385; f. 1890, S. 1181; Ber. **21**, 2719; **22**, 486; **23**, 812, 2200; **26**, 2104; **27**, 3364. — [4]) Ann. Chem. **296**, 216—219. — [5]) JB. f. 1885, S. 905; Ber. **18**, 1145.

derivat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nädelchen und schmilzt bei 131 bis 132°. Die Acetverbindung, farblose Blättchen, schmilzt bei 162 bis 163°. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus dem Brenzcatechinderivat das 1-4-5-6-Trimethylchlor-o-chinon, dunkelrothe Krystalle, Schmelzp. 96 bis 97°. *Kb.*

H. R. Vidal. Darstellung von Paraamidophenol. Franz. Pat. Nr. 264511[1]). — Die verunreinigenden Nebenproducte, die bei der Reduction von *Oxyazobenzol* oder *p-Nitrophenol* durch Schwefelnatrium aufser *p-Amidophenol* entstehen, bilden sich nicht, wenn das Schwefelnatrium mit einer gewissen Menge Natronlauge versetzt wird. Ebenso lassen sich *o-Nitrophenol*, sowie *1-2-4-* und *1-2-6-Dinitrophenol* durch Schwefelnatrium und Natronlauge zu den entsprechenden Aminen reduciren. *Se.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXIII. Ortho- und Paraamidophenol[2]). — Um bei der Einwirkung von α-Bromfettsäureestern auf o-Amidophenol die Oxydation dieses zu verhindern, wurde dem Reactionsgemisch Natriumsulfit zugesetzt. Verläuft die Reaction normal, so kann sie entweder zu o-Hydroxyanilinosäureester führen oder unter Ringschlufs stattfinden. Bei Einwirkung von Brompropionsäureester fand die Reaction im letzteren Sinne statt, indem *Methylphenmorpholon*,



entsteht. Dieses krystallisirt aus Aether in rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 109 bis 111° und ist schwer löslich in kaltem Wasser, Eisessig, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, leicht löslich in heifsem Wasser, kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Aus α-Brombuttersäureester und o-Amidophenol wurde *o-Hydroxyanilinobuttersäureester*, $OH.C_6H_4.NH.CH(C_2H_5).COOC_2H_5$, vom Schmelzp. 81° erhalten. Bei dem α-Bromisobuttersäureester verläuft die Reaction abnorm, indem *Isobutyr-o-aminophenol*, $(CH_3)_2.CH.CO.NH.C_6H_4.OH$ oder $(CH_3)_2.CH.CO.O.C_6H_4.NH_2$, entsteht. Weil die Verbindung in kalter Alkalilauge unlöslich ist, dürfte die zweite Formel den Vorzug verdienen. Die Verbindung stellt trikline Tafeln und Säulen dar, die aus Aether umkrystallisirt bei 112 bis 115° schmelzen und in heifsem Wasser, heifsen verdünnten Mineralsäuren, Benzol u. a. löslich sind. Aus p-Amidophenol wurden erhalten: *p-Hydroxyanilinopropionsäureester* (Schmelzp. 86°), *p-Hydroxyanilinobuttersäureester* (Schmelzp. 59,5°) und *p-Hydroxy-*

[1]) Chemikerzeit. **21**, 653. — [2]) Ber. **30**, 2926—2930.

anilinoisobuttersäureester, welcher nach häufigem Umkrystallisiren bei 91 bis 91,5° schmilzt. Möglicher Weise entsteht bei der Reaction im letztgenannten Falle in Folge intermolekularer Umlagerung ein Gemenge der α- und β-Verbindung. *Ht.*

Ludwig Paul. Ueber Metol [1]). — Das im Handel als photographischer Entwickler bekannte Metol ist das Sulfat des Monomethyl-p-amidophenols. Nach den Angaben des Patentes zur Darstellung aus Chlormethyl und p-Amidophenol erhält man es jedoch nicht. Das durch Reduction des p-Nitrophenols mittelst Eisen und Salzsäure leicht zu erhaltende p-Amidophenol wurde unter den verschiedensten Bedingungen zu methyliren gesucht. Einwirkung von Methylalkohol mit oder ohne Druck auf die Base hatten keinerlei Erfolg, Einwirkung von Chlormethyl dagegen — das bequem durch Einleiten von trockener Salzsäure in eine gesättigte Lösung von Chlorzink in Methylalkohol erhalten wurde — unter 10 Atm. Druck im Autoclaven führte zu einem aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 223 bis 224° krystallisirenden Körper, der wahrscheinlich ein Anlagerungsproduct von Chlormethyl an Methyl-p-amidophenol ist von der Formel $HO.C_6H_4N(CH_3)_3Cl$. In glatter Weise entsteht dagegen die gesuchte Base aus dem p-Oxyglycin, der p-Oxyphenylamidoessigsäure, beim Erhitzen auf 220° unter Kohlensäureabspaltung. Die Säure wird durch Kochen von p-Amidophenol und Monochloressigsäure in wässeriger Lösung erhalten und dann einfach bis zum vollständigen Schmelzen auf etwa 245° erhitzt; dann hat sie sich vollständig in die Base umgewandelt. *Ldt.*

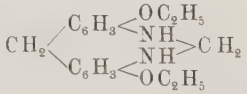
Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Diacetyl-p-äthyl- und -methylamidophenol. D. R.-P. Nr. 93 307 [2]). — Die Einführung einer zweiten Acetylgruppe in die betreffenden Monoacetylverbindungen geschieht durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid. Das *p-Diacetyläthylamidophenol* bildet Blättchen vom Schmelzp. 57 bis 58°, das *p-Diacetylmethylamidophenol* Prismen vom Schmelzp. 97 bis 98°. *Se.*

Joh. Rud. Geigy u. Co., Basel. Verfahren zur Darstellung rhodaminähnlicher Farbstoffe aus o-Sulfobenzaldehyd. D. R.-P. Nr. 90 487 [3]). — Durch mehrstündiges Kochen in schwach saurer Lösung condensirt man o-Sulfobenzaldehyd mit Alkyl-m-amidophenolen zu dihydroxylirten Alkyldiamidotriphenylmethanmono-

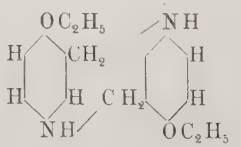
[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 171—174. — [2]) Patentbl. 18, 574. — [3]) Daselbst, S. 106.

sulfosäuren. Aus letzteren Producten werden durch intramolekulare Wasserabspaltung, mit Hülfe von wasserentziehenden Substanzen, wie Schwefelsäure, Derivate des Triphenylmethanoxyds gebildet, die dann durch Oxydation in wässeriger Lösung in Farbstoffe übergehen. Die neuen Farbstoffe stehen zu den Rhodaminen in naher Beziehung, sie enthalten an Stelle der Carboxylgruppe in den Rhodaminen eine Sulfogruppe; sie färben Wolle und Seide blauroth. Die Alkaliechtheit der Farbstoffe ist die gleiche, wie die der Rhodamine. *Kb.*

Carl Goldschmidt. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf p-Phenetidin und p-Anisidin in saurer Lösung [1]). — Einwirkung von überschüssigem Formaldehyd auf salzsaures p-Phenetidin erzeugt einen rothen gallertartigen Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisirt, mittelst Alkalien eine Base freigiebt, welche aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 140° auskrystallisirt; sie ist in Wasser nicht, in Aether schwer löslich und bildet zwei Chlorhydrate, eines mit 2 Mol. Salzsäure vom Schmelzp. 122° und ein zweites mit 1 Mol. Salzsäure vom Schmelzp. 193°, das sich auch aus dem ersteren bildet. Der Körper hat die empirische Zusammensetzung $C_{15}H_{22}N_2O_2$. Das Salicylat der Base hat die Eigenschaft, Zunge und Zahnfleisch gefühllos zu machen. Sie dürfte die Constitution



oder auch



haben. p-Anisidin liefert bei gleicher Behandlung zwei isomere Basen der Zusammensetzung $C_{15}H_{22}N_2O_2$, von denen die eine leichter in Alkohol lösliche, atlasglänzende Blätter vom Schmelzp. 122° bildet, die andere bei 170° schmilzt. Ihre Chlorhydrate schmelzen bei 210 resp. 112°. *Ldt.*

Ernst Täuber. Darstellung von Lactyl-ω-chlor-p-phenetidin und -brom-phenetidin. D. R.-P. Nr. 90412 [2]). — p-Amidophenol wird zunächst lactylirt (siehe D. R.-P. Nr. 85988) und dann mit Aethylenchlorid resp. -bromid ätherisirt. Das so erhaltene Chlor-

[1]) Chemikerzeit. **21**, 395—396. — [2]) Patentbl. **18**, 57.

derivat, $C_3H_4O_2NHC_6H_4OCH_2CH_2Cl$, hat den Schmelzp. 112 bis 113°, das Bromderivat einen solchen von 114 bis 115°. Die Körper sollen von therapeutischem Werthe sein. *Ldt.*

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont u. Co. in Winkel a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Lactyl-p-phenetidid. D. R.-P. Nr. 90595 [1]). — Das *Lactyl-p-phenetidid* [2]) kann auch so dargestellt werden, dafs man durch Erhitzen von p-Amidophenol mit Milchsäure zunächst das p-Lactylamidophenol herstellt und dieses in Form seiner Salze mit Halogenäthyl umsetzt. *Sd.*

W. Vaubel. Zur Kenntnifs des im Kerne bromirten Phenacetins [3]). — Das früher beschriebene Bromphenacetin [4]) geht durch Kochen mit Kalilauge oder mit Säuren in eine feste Base vom Schmelzp. 20° über. Diese ist also nicht identisch mit dem von Staedel [5]) dargestellten Monobrom-p-phenetidin, wie früher auf Grund der falschen Beobachtung, dafs das Verseifungsproduct des Bromphenacetins flüssig sei, angenommen wurde. Wird die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt, so erhält man ein dickflüssiges Oel von eigenartigem Geruch, welches im Stande ist, noch weiteres Brom aufzunehmen. Das Monobromphenacetin besitzt demnach wahrscheinlich folgende Constitution: $C_6H_3.NH(C_2H_3O).Br.OC_2H_5$ [1:2:4]. *Hr.*

O. Hodurek. Ueber die Constitution eines Bromphenacetins [6]). — In der Chemischen Fabrik vorm. Hofmann u. Schoetensack wurde ein *Bromphenacetin* gewonnen, indem zu einer Lösung von Phenacetin in einer Mischung von Eisessig und concentrirter Salzsäure Bromnatronlauge (erhalten durch Eintragen von Brom in heifse Natronlauge) so lange zufliefsen gelassen wurde, bis bleibende Bromreaction sich zeigte. Das gereinigte Product schmilzt bei 107°, ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser und Aether sehr schwer löslich. Bei sechsstündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade wird es übergeführt in das *Hydrochlorid des o-Brom-p-phenetidins*, $C_6H_3.(O\overset{1}{C_2}H_5)\overset{2}{Br}(N\overset{4}{H_2}.HCl)$ [7]), das gegen Wasser beständig ist. Die freie Base, *o-Brom-p-phenetidin*, wird durch Natronlauge aus dem Salz als röthlich gefärbtes Oel abgeschieden, welches unter 20 mm Druck bei 189° farblos übergeht und beim Erkalten erstarrt. Es schmilzt bei 46°, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich. Die alkoholische Lösung reducirt Silbernitrat- und Platinchloridlösung

[1]) Patentbl. **18**. 117. — [2]) Daselbst **17**. 288. — [3]) J. pr. Chem. [2] **55**, 217—219. — [4]) Daselbst [2] **52**. 421. — [5]) JB. f. 1883, S. 892. — [6]) Ber. **30**, 477—480. — [7]) JB. f. 1883, S. 890.

schon in der Kälte. Das *Sulfat* ist in Wasser und Alkohol leicht, in Schwefelsäure schwer löslich. Das *Quecksilberdoppelsalz*, $C_9H_{10}NBrO.HCl + HgCl_2$, ist in Wasser schwer löslich, und färbt sich beim Kochen mit Wasser und an der Luft gelblich. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Base entsteht das bereits bekannte *o-Brom-p-phenetol* [1]) vom Siedep. 222 bis 226°, aus welchem durch Einwirkung von Salzsäure bei 180 bis 190° *o-Bromphenol* erhalten wurde. — Bromphenacetin wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 170° in *Diacetyl-o-brom-p-phenetidin*, $C_6H_3 . {}^{1}OC_2H_5 . {}^{2}Br . N(C^{4}H_3CO)_2$, übergeführt, weifses krystallinisches Pulver, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich, wird durch Kochen mit Natronlauge wieder in die Monacetylverbindung zurückverwandelt, schmilzt bei 90°. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) auf 130 bis 140° wird das Bromphenacetin in das *Hydrojodid des o-Brom-p-aminophenols* übergeführt, gelbliche, in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien leicht lösliche Blättchen, deren Lösung stark reducirende Eigenschaften besitzt. Durch Umsetzung des Hydrojodids mit Quecksilberchlorid wird das *Hydrochlorid des o-Brom-p-aminophenols*, ein sehr unbeständiger Körper, erhalten. Das *o-Brom-p-aminophenol* schmolz bei 155°, genau wie sein *Acetylderivat*. *Hr.*

E. Täuber. Holocaïn [2]). — Dieser Körper ist *p-Diäthoxyäthenyldiphenylamidin* (?) [3]) und entsteht aus molekularen Mengen von Phenacetin und p-Phenetidin unter Austritt von Wasser. Das Holocaïn ist eine in Wasser unlösliche Base, vom Schmelzp. 121°, welche gut krystallisirende, wasserlösliche Salze bildet. Das Hydrochlorid, das in siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser nur zu 2,5 Proc. löslich ist, soll als locales Anästheticum in der Augenheilkunde angewandt werden. Die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter und reagirt neutral. *Hr.*

Adrian. Rasche Bestimmung von Guajacol und Handelskreosoten [4]). — Die Lösung von $^1/_2$ g in 1 Liter etwas alkoholhaltigem Wasser färbt sich auf Zusatz einer 1 proc. Natriumnitritlösung klar orangeroth bei reinem Material, bis trüb braunroth

[1]) Ber. **27**, 261. — [2]) Therap. Monatsh. **11**, 216—217; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1100. — [3]) Im Referat ist ein ganz unverständlicher Ausdruck angegeben. — [4]) Monit. scientif. [4] **11**, II, 106; complément „Le Mercure". Vgl. Nouv. Remèdes 1897, 1, u. Pharm. Zeitg. 1897, S. 88; Ref.: Deutsche Chemikerzeit. **12**, 149.

bei unreinem. Durch Vergleich mit Typen von bekanntem Gehalt ist in wenigen Minuten eine Gehaltsbestimmung durchführbar. *Bl.*

Ed. Hirschsohn. Die Unterscheidung der verschiedenen Holztheere [1]). — Verfasser dehnt seine in den Jahren 1893, 1895 und 1896 in derselben Zeitschrift publicirten Untersuchungen auch auf den Espentheer aus, dessen Reactionen er mit den von Adolfi [2]) gefundenen übereinstimmend findet. In einer Tabelle stellt Verfasser das Verhalten von Tannentheer, Buchentheer, Wachholdertheer, Birkentheer und Espentheer zusammen und findet schliefslich folgenden systematischen Untersuchungsgang. I. Essigsäure von 95 Proc. löst vollkommen: A) Terpentinöl, Chloroform, Aether lösen vollkommen, der Petrolätherauszug wird mit verdünntem Kupferacetat geschüttelt grünlich — Tannentheer. B) Obige Lösungsmittel lösen unvollkommen: keine Reaction mit Kupferacetat — Buchentheer. — II. Essigsäure löst unvollkommen. A) Terpentinöl löst vollkommen. a) Anilin löst vollkommen: das Theerwasser wird mit Eisenchloridlösung roth — Wachholdertheer. b) Anilin löst unvollkommen, das Theerwasser wird durch Eisenchlorid grünlich — Birkentheer. B) Terpentinöl, Benzol, Chloroform, Aether, Olivenöl lösen unvollkommen — Espentheer. *Bl.*

Kalle u. Co. Darstellung eines im Benzolkern einfach chlorirten Metakresols. D. R.-P. Nr. 90847 [3]). — Monosubstituirte Chlorderivate des m-Kresols erhält man nur, wenn man in hinreichender Verdünnung und bei niedriger Temperatur das Chlor zur Einwirkung bringt; man arbeitet in Eisessig-, Benzol- oder wässeriger Lösung. Das so erhaltene Monochlor-m-kresol krystallisirt aus Ligroin in grofsen, vollkommen geruchlosen Krystallen vom Schmelzp. 66° und Siedep. 235°. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig, warmem Glycerin und in Alkalien. Es soll therapeutischen Zwecken dienen. *Ldt.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines im Benzolkern einfach chlorirten m-Kresols. D. R.-P. Nr. 93847 [4]). — *m-Kresol* [5]) wird esterificirt und der Ester chlorirt. *Se.*

P. Cazeneuve. Sur quelques sels et quelques dérivés de l'orthocrésol dinitré [6]). — Verfasser hat folgende Salze und Derivate dargestellt: Das Kaliumsalz des o-Dinitrokresols, $C_6H_2(CH_3)(1)OH(2)(NO_2)_2(3,5)$, durch Kochen der wässerigen Lösung des

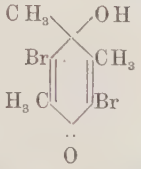
[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. **36**, 211—212. — [2]) Arch. Pharm. **232**, 321. — [3]) Patentbl. **18**, 152. — [4]) Daselbst, S. 608. — [5]) Im Patentblatt statt, wohl in Folge eines Druckfehlers, „Chlor-m-Kresol“. — [6]) Bull. soc. chim. **17**, 204—206.

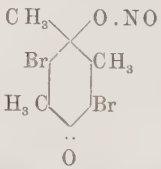
Kresols mit Kalilauge, orangefarbene Blättchen, in Wasser und Alkohol löslich. Das Ammoniaksalz, mit 1 Mol. Krystallwasser, goldgelbe feine Nadeln. Das Salz verliert im Vacuum über Schwefelsäure sein Ammoniak. Das Baryumsalz mit 2 Mol. Wasser, die es bei 100° verliert. Wasserhaltig ist es orange, wasserfrei dunkelroth. Das Kalksalz enthält 1 Mol. Krystallwasser und ist sonst dem Barytsalz ganz ähnlich. Die dunkelrothen wasserfreien Salze nehmen unter Hellerwerden Wasser auf. Das Acetylderivat ist weifs, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und schmilzt bei 95°. Wird leicht verseift. o-Amidonitrokresol, durch Reduction mit Schwefelammonium erhalten, krystallisirt aus Benzol in rothbraunen Nadeln vom Schmelzp. 165°. Es ist nicht sehr beständig. Es ist löslich in Säuren und Alkalien, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solventien. Diamidokresol entsteht durch Reduction des Dinitrokresols mit Zinn und Salzsäure. Das Chlorhydrat, $C_7H_5(NH_2)_2OH.2HCl$, bildet schwach gefärbte Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Die freie Base konnte nicht erhalten werden. *Ldt.*

K. Auwers. Ueber eine Classe eigenthümlicher Nitrirungsproducte von Phenolen [1]). — Die früher beschriebene Bildung [2]) eigenthümlicher Nitroproducte aus Pseudocumenol und dessen Derivaten unter dem Einfluſs starker Salpetersäure ist nicht auf dieses Phenol beschränkt, sondern findet auch bei anderen Phenolen statt, insbesondere bei Anhäufung von Bromatomen in der Molekel der Phenole. Die Nitrirung der bisher untersuchten vollständig bromirten Phenole verläuft äufserst glatt. So liefert z. B. das *asymmetrische Tribrom-m-xylenol* beim Verreiben mit starker reiner Salpetersäure, zweckmäfsig unter Eiskühlung, ein hartes körniges Pulver des *Nitroproductes*, $C_6(CH_3)_2Br_3ONO_2$, welches aus Aether und Ligroin in diamantglänzenden, flächenreichen Krystallen gewonnen werden kann und bei 97° unter stürmischer Gasentwickelung schmilzt. Erhitzt man derartige Nitroproducte in hochsiedenden Mitteln (am besten in Eisessig) über 100°, so erhält man unter Entwickelung von Stickoxyden stickstofffreie Zersetzungsproducte in hervorragend schönen Krystallen. So liefert auf diese Weise das Nitrirungsproduct des Dibrompseudocumenols eine *Verbindung* der Formel $C_9H_{10}Br_2O_2$, welche bei 158 bis 159° schmilzt. Dieser Körper ist identisch mit einer Verbindung, welche Zincke [3]) durch Behandlung des Dibrompseudocumenols mit Salpetersäure, wahrscheinlich in der Wärme, dargestellt hat. Er ertheilt dem

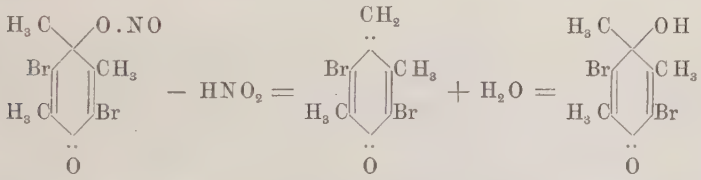
[1]) Ber. 30, 755—759. — [2]) Ber. 29, 1105. — [3]) Ber. 28, 3125.

Körper die nachstehende Constitutionsformel (I), alsdann wäre das Nitrirungsproduct als der Salpetrigsäureester dieses Alkohols aufzufassen (II):

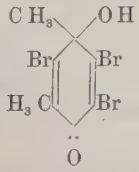
I. 

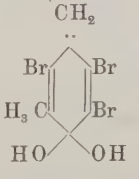
II. 

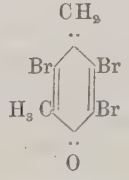
Dafs der Körper $C_9H_{10}Br_2O_2$ noch eine Hydroxylgruppe enthält, ergiebt sich daraus, dafs er eine *Monacetylverbindung* vom Schmelzp. 90 bis 95° zu liefern vermag. Die Zersetzung, welche das Nitrirungsproduct beim Erhitzen mit Eisessig erleidet, ist entweder als einfache Verseifung: $C_6(CH_3)_3Br_2(=O)O.NO + H.OH = C_6(CH_3)_3Br_2(=O)(OH) + HNO_2$, aufzufassen oder nach der folgenden Gleichung zu formuliren:



In gleicher Weise wird das oben erwähnte Nitrirungsproduct des asymmetrischen Tribrom-m-xylenols zersetzt. Die analoge stickstofffreie Verbindung schmilzt bei 173 bis 174°. Wird dieselbe aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, so erhält man ein nach der Formel $C_8H_7Br_3O_2$ zusammengesetztes, aus Ligroin dagegen ein um 1 Mol. wasserärmeres Product der Formel $C_8H_5Br_3O$. Das erstere dürfte nach Formel III. oder IV., das letztere nach Formel V. constituirt sein und als erster Vertreter der von Zincke gesuchten Methylenchinone anzusehen sein.

III. 

IV. 

V. 

Hr.

Ch. Moureu und A. Chauvet. Anéthol et homologues de l'anéthol [1]). — Das Anethol läfst sich, im Anschlufs an die

[1]) Compt. rend. **124**, 404—406.

Methode von Perkin, noch etwas einfacher darstellen, wenn man, ohne erst die Methylparapropioncumarsäure zu isoliren, das Gemenge von Anisaldehyd, Propionsäureanhydrid und trockenes Natriumpropionat bis zum Siedepunkt dieser Mischung erhitzt und darin bis zur Beendigung der Kohlensäureentwickelung fortfährt. Auf diese Weise erhält man fast nur Anethol, während nur wenig unzersetzte Säure übrig bleibt. Das überdestilirte, mehrere Male mit Bisulfit gewaschene Product siedet zwischen 229 und 231°. — Nach derselben Methode haben Verfasser aus Anisaldehyd, Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat p-Butenylanisol dargestellt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\CH=CH.CH_2.CH_3\end{matrix}$$

ein bei 244 bis 247° siedender, bei 16° schmelzender, wie Anis riechender Körper, der lebhaft Brom absorbirt. Die entsprechende Säure, die Methylparabutyrocumarsäure,

$$OCH_3C_6H_4CH=C<\begin{matrix}CH_2-CH_3\\COOH\end{matrix},$$

schmilzt bei 129,5 bis 131° (nach Perkin Schmelzp. 123°, das daraus erhaltene Butenylanisol geht bei 243 bis 245° über, ist also identisch). Ein weiteres Homologes des Anethols, das p-Isopentenylanisol, $OCH_3C_6H_4-CH-CH.CH.(CH_3)_2$, wurde aus Anisaldehyd und Isovalerianananhydrid und Natriumsalz erhalten. Es destillirt bei 248 bis 251°, wird aber nicht fest und hat bei 0° die Dichte 0,977. Es riecht ebenfalls nach Anis. Die entsprechende Säure wurde nicht erhalten, da sich alles in das Anisol zersetzt hatte. Nach Verfasser beruht der Anisgeruch einerseits auf der Parastellung der beiden Seitengruppen und andererseits auf der Constitution der ungesättigten Kohlenwasserstoffkette als –CH=CH–R. *Ldt.*

W. R. Orndorff, G. L. Terrasse and D. A. Morton. Anethol and its Isomers[1]). — Die Verfasser geben zunächst einen Ueberblick über die Literatur des Anethols, sowie seiner Isomeren, deren Namen folgende sind: 1. Orthopropenylphenolmethyläther, 2. Metapropenylphenolmethyläther, 3. Chavicolmethyläther, 4. Estragol, 5. flüssiges Metanethol, 6. Anisoin, 7. festes Metanethol, 8. Isoanethol, 9. Photoanethol. — Das Anethol hat folgende Structurformel:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\CH=CHCH_3\,(p)\end{matrix}.$$

Methylchavicol und Estragol haben das gleiche Molekulargewicht und sind metamer mit Anethol. Wahrscheinlich sind die beiden

[1]) Amer. Chem. J. 19. 845—870.

ersten identisch. Das flüssige Metanethol hat dasselbe Molekulargewicht wie Anethol und ist diesem in seinem chemischen und physikalischen Verhalten sehr ähnlich. Ihre Dibromadditionsproducte sind stereoisomer. Das flüssige Metanethol ist wahrscheinlich die Transverbindung und hat folgende Constitution:

$$\begin{matrix} CH\,C_6H_4OCH_3(p) \\ \| \\ CH_3CH \end{matrix}$$

Das Anisoin bildet eine harzige Masse und verhält sich Lösungsmitteln, wie Essigäther, Aceton, Benzol etc. gegenüber wie ein Colloid. Dem festen Metanethol sowohl wie dem flüssigen Isoanethol kommt das doppelte Molekulargewicht des Anethols zu, und die beiden Verbindungen würden daher besser festes und flüssiges Dianethol genannt; sie scheinen Derivate des Tetramethylens zu sein. Erhitzt man das Anethol unter Druck auf 250 bis 275°, so wird es in Isoanethol, in den Parakresolmethyläther,

$$C_6H_4{<}^{OCH_3}_{CH_3(p)},$$

und in den Methyläther des Parapropylphenols,

$$C_6H_4{<}^{OCH_3}_{C_3H_7(p)},$$

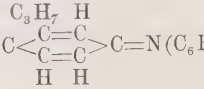
übergeführt. Die Verfasser werden die Untersuchungen fortsetzen. *Bru.*

Georges Darzens. Sur quelques dérivés de l'anéthol[1]). — Verfasser hat einige Chlorderivate des Anethols dargestellt, indem er das Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung anwandte. Bei 0° lösen sich darin 17,3 Proc., bei 10° 13 Proc. Chlor, so dafs also leicht eine 10 proc. Lösung im Vorrath bereitet werden kann. Die Lösung ändert sich nicht und ist nicht oxydirend wie Chlorwasser. Er erhielt so in diesem Lösungsmittel unter starker Kühlung Dichloranethol, eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Destilliren selbst im Vacuum sich glatt in Salzsäure und Monochloranethol zersetzt. Diese Substanz siedet bei 258° und schmilzt bei 6°, dürfte also mit dem von Ladenburg gefundenen Chlorid übereinstimmen. Seine Dichte ist bei $0^0 = 1{,}1350$. Das Chlor befindet sich natürlich in der Seitenkette. Durch abermalige Behandlung mit Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung entsteht daraus das Dichloranetholchlorid, kleine weifse Krystalle, vom Schmelzp. 35°. Ein ganz ähnliches Dibromid schmilzt bei 45°. Alle diese Derivate behalten ihren Anisgeruch. *Ldt.*

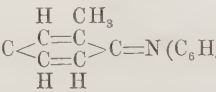
---

[1]) Compt rend. **124**, 563—565.

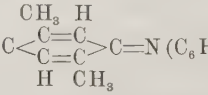
H. Dufet[1]) veröffentlichte folgende *krystallographische Notizen*: Nach seinen Messungen krystallisirt das von Bayrac dargestellte *Indophenol des Carvacrols*:



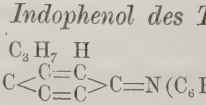
monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}3800:1:1{,}4769$, der Winkel $\beta = 101^0\,55'$. Beobachtete Formen sind: {001}, {101}, {221}, {100}, {20$\bar{1}$}, {22$\bar{1}$}, {011}; gemessene Winkel: (221):(001) $= 68^0\,0'$; ($\bar{2}\bar{2}1$):(001) $= 81^0\,7'$; (221):(2$\bar{2}$1) $= 97^0\,19'$; (011):(221) $= 33^0\,51'$; (011):(221) $= 41^0\,47'$; (011):($\bar{2}\bar{2}1$) $= 66^0\,10'$. Spaltbarkeit ist nicht vorhanden; die Krystalle sind undurchsichtig, metallischblau auf (001) und {011}, cantharidengrün auf den übrigen Flächen. — Das ebenfalls von Bayrac dargestellte *Indophenol des m-Kresylols*:



krystallisirt monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}605:1:1{,}077$, der Winkel $\beta = 92^0\,14'$. Beobachtete Formen sind: {001}, {100}, {110}, {11$\bar{1}$}; gemessene Winkel: (100):(001) $= 87^0\,36'$; (110):(001) $= 88^0\,44'$; (100):(11$\bar{1}$) $= 66^0\,47'$. Die Krystalle sind messinggelb, undurchsichtig. — Das von Bayrac ferner dargestellte *Indophenol des Xylenols*:

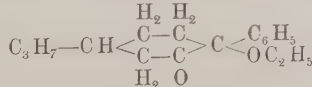


krystallisirt monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}4112:1:0{,}4102$, der Winkel $\beta = 90^0\,23'$. Beobachtete Formen sind: {010}, {110}, selten noch {111}; gemessene Winkel: (110):(1$\bar{1}$0) $= 44^0\,42'$; (111):(1$\bar{1}$1) $= 32^0\,17'$; (111):(110) $= 42^0\,40'$. Die Krystalle sind undurchsichtig, dunkelbraun auf {010}, gelb mit lebhaftem Metallglanz auf den anderen Flächen. — Das von Bayrac dargestellte *Indophenol des Thymols*:



[1]) Zeitschr. Kryst. 27, 630.

krystallisirt monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}9328$; der Winkel $\beta = 90^0\,30'$. Die Krystalle sind nach der b-Axe prismatisch, ohne Endflächen. Beobachtete Formen sind: {001}, {101}, {301}, {$\bar{3}$01}; gemessener Winkel: (301) : (101) = 25° 35′. Die Krystalle sind undurchsichtig, blau auf {001}, hell metallischgrün auf den anderen Flächen. — Das mit dem entsprechenden Kaliumsalz isomorphe *osmiumsaure Ammonium*, $OsO_3N(NH_4)$, krystallisirt tetragonal. Das Axenverhältnifs ist $a:c = 1:1{,}6510$. Beobachtete Formen sind: {101}, {111}; gemessene Winkel: (111) : (11$\bar{1}$) = 46° 22′; (101) : (011) = 74° 26′; (101) : (10$\bar{1}$) = 62° 24′. Die Krystalle sind hellgelb. — Die gelbe Modification des *Ammoniakpalladiumchlorürs*, $PdCl_2 . 2NH_3$, krystallisirt tetragonal. Das Axenverhältnifs ist $a:c = 1:1{,}60345$. Beobachtete Formen sind: {001}, {101}, {102}, {110}; gemessene Winkel: (102) : (001) = 38° 43′; (101) : (011) = 73° 44′; (102) : (012) = 52° 30′. — Das *Kaliumpalladiumnitrit*, $(NO_2)_4PdK_2 . 2H_2O$, krystallisirt triklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}7809:1:0{,}7111$; die Winkel: $\alpha = 81^0\,30^1/_2'$, $\beta = 107^0\,29'$, $\gamma = 92^0\,17'$. Beobachtete Formen sind: {010}, {1$\bar{1}$0}, {110}, {0$\bar{1}$1}, {011}, {101}, {10$\bar{1}$}; gemessene Winkel: (101) : (010) = 94° 11′; (1$\bar{1}$0) : (101) = 46° 56$^1/_2$′; (101) : (011) = 46° 4′; (110) : (101) = 55° 10′; (101) : (011) = 47° 5′; (1$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$1) = 55° 31′; (0$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$01) = 54° 1′; (011) : (101) = 61° 28′. Die Krystalle sind hellgelb. Die Auslöschung erfolgt auf (010) unter 30° zu c im stumpfen Winkel β. Starke Dispersion der Hauptschwingungsrichtungen. Das von Péchard dargestellte Kaliumoxalotitanat, $2C_2O_4HK . TiO_2 . H_2O$, krystallisirt triklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}7067:1:0{,}8180$; die Winkel: $\alpha = 103^0\,12^1/_2'$, $\beta = 97^0\,26'$, $\gamma = 101^0\,4'$. Beobachtete Formen sind: {110}, {1$\bar{1}$0}, {001}, {111}, {11$\bar{1}$}, {1$\bar{1}$1}, {1$\bar{1}\bar{1}$}, {$\bar{8}$16}, {100}, {021}; gemessene Winkel: (001) : (111) = 41° 0′; (11$\bar{1}$) : (00$\bar{1}$) = 50° 1′; (1$\bar{1}$0) : (100) = 68° 40′; (1$\bar{1}$0) : (111) = 70° 39′; (110) : (11$\bar{1}$) = 65° 37′; (110) : ($\bar{1}$11) = 60° 27′; (021) : ($\bar{1}$11) = 26° 3′; (110) : (1$\bar{1}$1) = 100° 11′; (1$\bar{1}$1) : (111) = 111° 17′; (1$\bar{1}\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 78° 54′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = 137° 13′; (111) : ($\bar{1}$11) = 36° 57′; (110) : ($\bar{8}$16) = 73° 23′; (1$\bar{1}$0) : ($\bar{8}$16) = 83° 50′; ($\bar{8}$16) : (00$\bar{1}$) = 38° 0′. — Der von Bürcker aus Rechtscamphersäure dargestellte *Aethyläther einer Campheranhydridketonsäure*:



krystallisirt monoklin hemimorph. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}3715:1:2{,}4290$; der Winkel $\beta = 101^0\,39'$. Beobachtete Formen sind: {001}, {110}, {100}, {101}, {011}; gemessene Winkel: (110) : (001) = $83^0\,4^1/_2'$; (011) : (001) = $67^0\,12'$; (011) : (110) = $38^0\,10'$; (011) : (110) = $46^0\,10'$. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach {001}. Die Ebene der optischen Axen fällt in (010), durch (001) ist eine Axe sichtbar unter $49^1/_2{}^0$, zur Normale im spitzen β Winkel geneigt, die andere nahe parallel (001). Durch Totalreflexion wurde für Na gefunden: $\alpha = 1{,}5101$, $\beta = 1{,}5777$, $\gamma = 1{,}6083$; daraus folgt $2V = 65^0\,20'$. Doppelbrechung ist sehr stark, Dispersion nicht merklich. *Wt.*

Das der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[1]) patentirte Verfahren zur *Darstellung von Tetranitrodiphenylsulfid* beruht auf der Einwirkung von Chlordinitrobenzol (1 : 2 : 4) in der Siedhitze auf ein Thiosulfat, z. B. Natriumthiosulfat in Gegenwart eines Lösungsmittels. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaCl + Na_2S_3O_6 + [C_6H_3(NO_2)_2]_2S.$$

Das so gewonnene *Tetranitrodiphenylsulfid* besitzt die für die Verbindung der Formel

$$\begin{matrix}(4)\,NO_2\\(2)\,NO_2\end{matrix}\!<\!C_6H_3(1)\!-\!S\!-\!(1)\,C_6H_3\!<\!\begin{matrix}NO_2\,(4)\\NO_2\,(2)\end{matrix}$$

von Beilstein und Kurbatow angegebenen Eigenschaften. *Wt.*

P. Genvresse[2]) erhielt *Diphenylenisodisulfid*, $(C_6H_4S)_2$, durch dreitägiges Kochen von Benzol (500 g) mit Schwefel (250 g) unter Zusatz von Aluminiumchlorid (50 g). Nachdem das überschüssige Aluminiumchlorid durch Zusatz von Wasser zerstört, wird das Phenylendisulfid aus dem Rückstande mit Eisessig extrahirt und das zurückbleibende *Diphenylenisodisulfid* durch Lösen in siedendem Benzol gereinigt. Dasselbe schmilzt bei 295°, löst sich sehr wenig in Benzol, wenig in Chloroform, gar nicht in Eisessig, Schwefelkohlenstoff etc. und sublimirt in schönen Nadeln. Durch Chromsäure wird es zu *Diphenylenisodisulfon*, $C_6H_4(-SO_2-, -SO_2-)C_6H_4$, oxydirt, welches einen weifsen, über 360° schmelzenden, in Benzol äufserst wenig löslichen Körper darstellt, sich in Schwefelsäure ohne Färbung löst und sich beim 24stündigen Erhitzen mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 200° in eine in Schwefelsäure unlösliche, nicht näher untersuchte Verbindung

[1]) Patentbl. **18**, 643; D. R.-P. Nr. 94077. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 599.

umwandelt. Beim Erhitzen des Diphenylenisodisulfids mit rauchender Salpetersäure wurde keine einheitliche Verbindung erhalten. Durch 24stündiges Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt (10 Thle.) wird das Diphenylenisodisulfid in einen dem Trioxydiphenylendisulfid isomeren Farbstoff, das *Trioxydiphenylenisodisulfid*, $C_6S_2H_4O_3$, übergeführt, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich und stark hygroskopisch ist. In Benzol, Chloroform, Petroläther u. s. w. ist der Farbstoff unlöslich. Im festen Zustande ist er von brauner, in Wasser und Alkohol löst er sich mit weinrother, in Schwefelsäure mit grüner Farbe. Er färbt ungebeizte Seide blafs kupferroth, ungebeizte Wolle hell weinroth, und sind diese Farben wasser-, seifen- und lichtbeständig. Im Gegensatz zu seinem Isomeren färbt er ungebeizte Baumwolle nicht. Mit Chlornatrium verbindet er sich zu einem röthlichen braunen Körper. Beim Kochen mit Barythydrat verwandelt er sich in die Verbindung $C_6S_2H_2O_3Ba$ und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert er einen Körper von der Formel $C_6S_2O_3H(COCH_3)_3$. Mit aromatischen Aminen verbindet er sich zu Diazofarbstoffen. *Wt.*

P. Genvresse in Besançon Doubs und Société chimique des Usines du Rhône in Lyon. Verfahren zur Darstellung eines braunrothen Farbstoffs aus Diphenylendisulfid. D. R.-P. Nr. 91816, Franz. Pat. Nr. 254718[1]). — Man erhitzt, eventuell unter Druck, ein Gemisch gleicher Theile Diphenylendisulfid, $(C_6H_4)_2S_2$, und rauchender Schwefelsäure auf 100°. Nach dem Eingiefsen in Wasser wird die Schwefelsäure als Baryumsalz entfernt und die Lösung abgedampft. Es resultirt ein bronzeglänzendes Pulver, $C_6H_4S_2O_3$, welches in Wasser sehr leicht löslich, in Eisessig oder Benzol unlöslich ist. Die Lösung des Farbstoffs färbt Baumwolle, Wolle und Seide und angebeizte Kammwolle direct in braunrothen Tönen an. Auf gebeizter Baumwolle entstehen je nach der Natur der Beize verschiedene Färbungen. *Sd.*

J. Troeger und A. Hinze[2]) veröffentlichten eine Untersuchung über das *Additionsvermögen ungesättigter Sulfone gegenüber Halogen und Halogenwasserstoff*. Bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf die ungesättigten Sulfone wurde derart verfahren, dafs die in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Sulfone mit trockenem Chlorgas behandelt wurden. Das auf solche Weise aus dem Allylphenylsulfon gewonnene *Phenylallylsulfondichlorid*.

[1]) Patentbl. 18, 307; Monit. scientif. [4] 11, 50. — [2]) J. pr. Chem. [2] 55, 202.

$CH_2Cl–CHCl–CH_2SO_2C_6H_5$, bildet feine, weifse, bei 72 bis 73° schmelzende, in Methylalkohol und Essigäther sehr leicht lösliche Nadeln. Das in gleicher Weise dargestellte *p-Tolylallylsulfondichlorid*, $CH_2Cl–CHCl–CH_2SO_2C_7H_7$ (p), krystallisirt in weifsen, bei 78 bis 79° schmelzenden Nadeln. Das *o-Tolylallylsulfondichlorid*, $CH_2Cl–CHCl–CH_2SO_2C_7H_7$ (o), ist ein goldgelbes Oel. Das *α-Naphtylallylsulfondichlorid*, $CH_2Cl–CHCl–CH_2SO_2C_{10}H_7$ (α), wird als dunkelgelbes, beim längeren Stehen eine dicke, zähflüssige, gelblich weifse Masse bildendes Oel erhalten. Das *β-Naphtylallylsulfondichlorid*, $CH_2Cl–CHCl–CH_2SO_2C_{10}H_7$ (β), erscheint in weifsen, bei 104 bis 105° schmelzenden, in kaltem Aether schwer, in Essigäther sehr leicht löslichen, in kaltem Petroläther so gut wie unlöslichen Krystallen. Die Einwirkung von Brom auf die ungesättigten Sulfone wurde derart ausgeführt, dafs man das Brom langsam auf die in Eisessig gelösten Sulfone einwirken liefs und nach vollendeter Einwirkung das Dibromid mit Wasser ausfällte. Auf diese Weise wurde das schon von R. Otto[1]) beschriebene *Phenylallylsulfondibromid*, $CH_2Br–CHBr–CH_2SO_2C_6H_5$, in schwach glänzenden, bei 80° schmelzenden Blättchen gewonnen. Das ebenfalls schon von R. Otto (l. c.) dargestellte und mit dem Schmelzp. 81 bis 82° beschriebene *p-Tolylallylsulfondibromid*, $CH_2Br–CHBr\ CH_2SO_2C_7H_7$ (p), zeigte hier den Schmelzp. 86 bis 87°. Das schon von J. Troeger und W. Voigtlaender-Tetzner[2]) erhaltene *o-Tolylallylsulfondibromid*, $CH_2Br–CHBr–CH_2SO_2C_7H_7$ (o), wurde nur als Oel erhalten. Das *α-Naphtylallylsulfondibromid*, $CH_2Br–CHBr–CH_2SO_2C_{10}H_7$ (α), ist ein gelbes, zähes, allmählich verharzendes Oel. Das endlich schon von J. Troeger und K. Artmann[3]) beschriebene *β-Naphtylallylsulfondibromid*, $CH_2Br–CHBr–CH_2SO_2C_{10}H_7$ (β), krystallisirt in feinen, weifsen, bei 85° schmelzenden Nädelchen. Eine Anlagerung von Jod an die ungesättigten Sulfone konnte nicht bewirkt werden. Ebenso wurde eine Anlagerung von Chlorwasserstoff an die ungesättigten Sulfone nicht beobachtet. Zur Anlagerung von Bromwasserstoff an die ungesättigten Sulfone wurden dieselben mehrere Stunden lang mit Eisessigbromwasserstoff im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt und auf diese Weise aus dem Phenylallylsulfon *Monobrompropylphenylsulfon*, $C_6H_5SO_2CH_2CHBrCH_3$, als gelblich gefärbtes Oel erhalten. Das in gleicher Weise durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das p-Tolylallylsulfon dargestellte *Mono-*

[1]) Ann. Chem. **283**, 188. — [2]) JB. f. 1896, S. 1064. — [3]) Daselbst, S. 1069.

brompropyl-p-tolylsulfon, $CH_3\,CHBr\text{-}CH_2SO_2C_7H_7$ (p), bildet ein gelbes, dickes Oel. Das schon von J. Troeger und W. Voigtlaender-Tetzner (l. c.) beschriebene *Monobrompropyl-o-tolylsulfon*, $CH_3\text{–}CHBr\,CH_2SO_2C_7H_7$ (o), ist ebenfalls ein gelbes Oel. Das *Monobrompropyl-α-naphtylsulfon*, $CH_3\text{–}CHBr\text{–}CH_2SO_2C_{10}H_7$ (α), wird aus α-Naphtylallylsulfon und Bromwasserstoff als dunkelgelbes Oel erhalten. Das schon von J. Troeger und K. Artmann (l. c.) gewonnene *Monobrompropyl-β-naphtylsulfon*, $CH_3\text{–}CHBr\text{–}CH_2SO_2C_{10}H_7$ (β), erscheint in weifsen, körnigen, bei 124° schmelzenden Krystallen. Zur Anlagerung von Jodwasserstoff an die ungesättigten Sulfone wurden dieselben mit Eisessigjodwasserstoff mehrere Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt. Während J. Troeger und K. Artmann (l. c.) auf diese Weise aus dem β-Naphtylallylsulfon das Monojodpropyl-β-naphtylsulfon in Krystallen vom Schmelzp. 106° erhalten hatten, ergaben α-Naphtylallylsulfon, p- und o-Tolylallylsulfon und Phenylallylsulfon beim Behandeln mit Eisessigjodwasserstoff nur ölige Producte. Schliefslich wurde noch die Einwirkung von Wasser auf die Dibromadditionsproducte der ungesättigten Sulfone studirt. Das Phenylallylsulfondibromid ist schon von R. Otto (l. c.) durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in das lange, weifse, in kaltem Wasser fast unlösliche, in heifsem Wasser leicht lösliche, bei 135 bis 136° schmelzende Nadeln darstellende *Phenylsulfon-α-propylenglycol*, $C_6H_5SO_2\text{–}C_3H_5(OH)_2$, übergeführt. In gleicher Weise wurde das p-Tolylallylsulfondibromid durch ca. 20stündiges Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 120° in das bei 93 bis 95° schmelzende Krystalle bildende *Mono-p-tolylpropylenglycol*, $C_7H_7SO_2\text{–}C_3H_5(OH)_2$, umgewandelt. Bei der schon von J. Troeger und W. Voigtlaender-Tetzner (l. c.) studirten Einwirkung von Wasser auf o-Tolylallylsulfondibromid wurde eine Verbindung in schönen, weifsen, bei 75 bis 76° schmelzenden Krystallnadeln erhalten, deren Constitution noch nicht aufgeklärt werden konnte. Die Einwirkung von Wasser auf das α-Naphtylallylsulfondibromid erfolgt nach der Gleichung: $C_3H_5Br_2SO_2C_{10}H_7 + H_2O = (C_3H_5O)SO_2C_{10}H_7 + 2HBr$, und die hierbei entstehende *Verbindung* $(C_3H_5O)SO_2C_{10}H_7$ bildet farblose, bei 127° schmelzende Blättchen. Die Einwirkung endlich von Wasser auf β-Naphtylallylsulfondibromid ist schon von J. Troeger und K. Artmann (l. c.) untersucht und das hierbei sich bildende *Product* $(C_3H_5O)SO_2C_{10}H_7$ wird in glänzend weifsen, bei 167° schmelzenden Krystallen erhalten. Hier ist ebenso wie bei der α-Verbindung nur der Austausch der beiden Bromatome gegen

Sauerstoff eingetreten. Diese Versuche zeigen, dafs die Dibromide der ungesättigten Sulfone sich nur verhältnifsmäfsig schwierig mit Wasser umsetzen. Am glattesten verläuft der Proceſs bei dem Phenyl- und p-Tolylallylsulfondibromid unter Bildung von Glycolen, während die entsprechenden Naphtylallylsulfondibromide mit Wasser nur äufserst schwierig reagiren und Verbindungen liefern, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist. *Wt.*

J. Troeger u. V. Hornung[1]) untersuchten die *Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid und alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf symmetrische Dibromsubstitute von Sulfonen.* Sie erhielten beim Behandeln von Phenylallylsulfondibromid[2]) mit einer möglichst concentrirten, alkoholischen Kaliumsulfidlösung eine kleine, seideglänzende, bei 157 bis 158° schmelzende, in Essigäther, warmem Eisessig und Alkohol lösliche, in Aether schwer, in Petroläther nicht lösliche Blättchen darstellende *Verbindung* von der Formel $C_{18}H_{20}S_4O_5=C_6H_5(SO_2)C_3H_5-S-O-S-C_3H_5(SO_2)C_6H_5$, welche bei der Oxydation in Eisessiglösung mit Kaliumpermanganat einen ein weifses, mikrokrystallinisches, bei 230° noch nicht schmelzendes Pulver bildenden *Körper* von der Formel $C_9H_{10}S_2O_4$ lieferte, dem die Constitutionsformel:

zukommt. In diesem Körper liegt der erste Repräsentant eines Disulfons vor, in welchem die eine SO_2-Gruppe an das Phenylradical, die andere SO_2-Gruppe an das ungesättigte Allylradical gebunden ist. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf Phenylallylsulfondibromid konnte ein analysenreines Thioglycol von der Formel $C_6H_5(SO_2)CH_2-CHSH-CH_2SH$ nicht erhalten werden. Dagegen wurde der *Amyläther dieses Phenylsulfonpropylenthioglycols*, $C_6H_5(SO_2)C_3H_5(SC_5H_{11})_2$, durch Erhitzen von Phenylallylsulfondibromid (3,3 g) mit einer Lösung von Amylsulfhydrat (2 g) in sehr wenig absolutem Alkohol unter Zusatz von Natrium (0,44 g) als goldgelbes, dickliches Oel gewonnen. Derselbe liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eisessiglösung ein in kleinen Nadeln krystallisirendes, bei 120° schmelzendes, gemischtes *Trisulfon* von der Formel $C_6H_5(SO_2)C_3H_5(SO_2C_5H_{11})_2$. Der schon von R. Otto[3]) aus Phenyl-

[1]) J. pr. Chem. [2] **56**, 445. — [2]) Siehe R. Otto, Ann. Chem. **283**, 188. — [3]) Ann. Chem. **283**, 204.

allylsulfondibromid und Natriumthiophenol dargestellte *Phenyläther des Phenylsulfonpropylenthioglycols*, $C_6H_5(SO_2)C_3H_5(SC_6H_5)_2$, krystallisirt in seideglänzenden, bei 75 bis 77° schmelzenden Nadeln und liefert bei der Oxydation das *Allyltriphenylsulfon* vom Schmelzp. 226°. Bei dem Behandeln von p-Tolylallylsulfondibromid[1]) mit einer möglichst concentrirten alkoholischen Kaliumsulfidlösung in möglichst grofsem Ueberschufs wurde nach der Gleichung $C_7H_7(SO_2)C_3H_5Br_2 + K_2S = 2\,KBr + C_7H_7(SO_2)C_3H_5S$, *p-Tolylsulfonpropylensulfid*, $C_7H_7(SO_2)C_3H_5S$, in schneeweifsen, kleinen, in warmem Alkohol, Essigäther und Eisessig löslichen, in Petroläther, Aether und Wasser unlöslichen, bei 180 bis 181° schmelzenden Nädelchen erhalten, welches bei der Oxydation in Eisessiglösung mit Kaliumpermanganat ein einen weifsen, amorphen, bei 200° noch nicht schmelzenden Niederschlag bildendes *Disulfon* von der Formel $C_7H_7(SO_2)C_3H_5(SO_2)$ liefert. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf p-Tolylallylsulfondibromid ein analysenreines Thioglycol zu erhalten, gelang nicht. Dagegen entstand beim Behandeln von p-Tolylallylsulfondibromid (3,42 g) mit einer Lösung von Amylsulfhydrat (2 g) und Natrium (0,44 g) in wenig absolutem Alkohol der *Amyläther des p-Tolylsulfonpropylenthioglycols*, $C_7H_7(SO_2)C_3H_5(SC_5H_{11})_2$, welcher ein dunkelgelbes Oel darstellt und bei der Oxydation in Eisessiglösung mit Kaliumpermanganat ein körnige, undurchsichtige, bei 112 bis 113° schmelzende, in warmem Alkohol leicht, in Essigäther sehr leicht, in Petroläther, Ligroin und Aether schwer lösliche Krystalle bildendes gemischtes *Trisulfon* von der Formel $C_7H_7(SO_2)C_3H_5(SO_2C_5H_{11})_2$ giebt. Der analog dargestellte *Phenyläther des p-Tolylsulfonpropylenthioglycols*, $C_7H_7(SO_2)C_3H_5(SC_6H_5)_2$, stellt ein dunkelgelbes, dickliches Oel dar und liefert bei der Oxydation das gemischte *Trisulfon* von der Formel $C_7H_7(SO_2)C_3H_5(SO_2C_6H_5)_2$, welches aus Alkohol in weifsen, kleinen, bei 88,5° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Der bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid auf o-Tolylallylsulfondibromid[2]) entstehende Thioäther stellt in nicht völlig reinem Zustande ein zähflüssiges, dunkelgelbes bis braunes Oel dar. Auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf o-Tolylallylsulfondibromid wurde kein einheitliches, reines Product erhalten. Der ebenso wie die übrigen Aether dargestellte *Amyläther des o-Tolylsulfonpropylenthioglycols*, $C_7H_7(SO_2)C_3H_5(SC_5H_{11})_2$, bildet ein dunkelbraunes Oel und giebt

[1]) Siehe R. Otto, Ann. Chem. **283**, 188. — [2]) Siehe J. Troeger und W. Voigtlaender-Tetzner, JB. f. 1896, S. 1064.

bei der Oxydation ein ebenfalls öliges Trisulfon. Der *Phenyläther des o-Tolylsulfonpropylenthioglycols*, $C_7H_7(SO_2)C_3H_5(SC_6H_5)_2$, ist ebenfalls ein dunkelgelbes Oel. β-Naphtylallylsulfondibromid [1]) lieferte beim Behandeln mit alkoholischem Kaliumsulfid *β-Naphtylsulfonpropylensulfid*, $C_{10}H_7(SO_2)C_3H_5S$, als gelben, amorphen, in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht bezw. schwer löslichen Körper, welchen zu oxydiren nicht gelang. Das bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf β-Naphtylallylsulfondibromid entstehende Thioglycol in völlig reinem Zustande zu erhalten, gelang auch hier nicht. Der durch Behandeln von β-Naphtylallylsulfondibromid (3.8 g) mit einer Lösung von Amylsulfhydrat (2 g) und Natrium (0.44 g) in wenig absolutem Alkohol gewonnene *Amyläther des β-Naphtylsulfonpropylenthioglycols*, $C_{10}H_7(SO_2)C_3H_5(SC_5H_{11})_2$, bildet ein dickflüssiges, röthlich gelbes Oel, welches bei der Oxydation ein aus Alkohol in feinen, verfilzten, concentrisch gruppirten, bei 136° schmelzenden Nädelchen krystallisirendes gemischtes *Trisulfon* von der Formel $C_{10}H_7(SO_2)C_3H_5(SO_2C_5H_{11})_2$ liefert. Der dem Amyläther analog dargestellte *Phenyläther des β-Naphtylsulfonpropylenthioglycols*, $C_{10}H_7(SO_2)C_3H_5(SC_6H_5)_2$, stellt ein dunkelgelbes, dickflüssiges Oel dar. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid auf *α-Naphtylallylsulfondibromid* [1]) wird auch ein Naphtylsulfonpropylensulfid gebildet, dessen Reindarstellung aber nicht gelang. Ebenso konnte das bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf das α-Naphtylallylsulfondibromid entstehende Thioglycol nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Der *Amyläther des α-Naphtylsulfonpropylenthioglycols*, $C_{10}H_7(SO_2)C_3H_5(SC_5H_{11})_2$, ist ein dunkelbraunes, dickliches Oel, dessen Oxydationsproduct ebenfalls einen öligen Körper bildet. Die Versuche ergaben, dafs bei allen symmetrischen Dibromsubstituenten, ausgenommen demjenigen der Phenylreihe, bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid Thioäther gebildet werden. Dagegen liefert die Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat keine einheitlichen Verbindungen. Ob in denselben nur Gemische von einfachen Thioglycolen und von Thioäthern vorliegen, oder ob sie, was wahrscheinlicher ist, als Gemische von polymerisirten Verbindungen anzusprechen sind, konnte nicht entschieden werden. Die Existenzfähigkeit der Thioglycole wird aber durch die analoge Darstellung der entsprechenden Aether sehr wahrscheinlich gemacht. *Wt.*

[1]) Siehe J. Troeger und K. Artmann, JB. f. 1896, S. 1069.

L. Brugnatelli. Krystallographische Untersuchung einiger neuer Sulfonverbindungen[1]). — Die folgenden, von R. Otto, Troeger und Rössing dargestellten Verbindungen wurden krystallographisch untersucht: 1. α-Naphtylmethylsulfon (Schmelzp. 102 bis 103°), aus Essigäther oder Essigäther und Alkohol farblose, durchsichtige, sehr glänzende Krystalle des rhombischen Systems mit dem Axenverhältnifs $a : b : c = 0{,}9249 : 1 : 0{,}7550$. 2. β-Naphtylmethylsulfon (Schmelzp. 142 bis 143°), nicht mefsbare Krystalle, augenscheinlich dem monoklinen System angehörend. 3. α-Naphtalinsulfonsäuremethyläther (Schmelzp. 78°), aus Essigäther gelbliche Krystalle des rhombischen Systems; $a : b : c = 0{,}8676 : 1 : 0{,}7025$. 4. β-Naphtalinsulfonsäuremethyläther (Schmelzp. 56°), monokline Krystalle aus Essigäther und aus Alkohol; $\beta = 80° 15'$; $a : b : c = 0{,}8246 : 1 : 0{,}5997$. *Br.*

L. Brugnatelli. Ueber die Krystallform des p-Dibromsulfobenzids[2]). — Die von R. Otto dargestellte Verbindung vom Schmelzp. 172° krystallisirt (aus Essigäther) in monoklinen Krystallen mit dem Axenverhältnifs $a : b : c = 2{,}4592 : 1 : 4{,}1118$ und dem Winkel $\beta = 87° 20'$. *Br.*

H. Limpricht. Ueber Aethylendinitrophenyldisulfon[3]). — Das Aethylendinitrophenyldisulfon[4]):

$$\begin{matrix} CH_2 . C_6H_4 . NO_2 . SO_2 \\ | \\ CH_2 . C_6H_4 . NO_2 . SO_2 \end{matrix}$$

entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. nitrobenzolsulfinsaurem Natrium auf 1 Mol. Aethylenbromid. Weifse Nadeln vom Schmelzp. 226°, in siedendem Weingeist, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther kaum löslich; aus der Lösung in siedendem Nitrobenzol krystallisirt es beim Erkalten aus. Aus der Lösung in Schwefelsäure oder in Salpetersäure (1,40) wird es unverändert wieder abgeschieden. Durch Kochen mit Weingeist und Zinnchlorür wird es reducirt. Das salzsaure Salz des Aethylendiamidophenyldisulfons schwärzt sich bei 275° und schmilzt unter Aufschäumen bei 295°. Aus der Lösung dieses Salzes wird durch Soda die bei 245° schmelzende freie Base gefällt. Aus der sauren Lösung des schwefelsauren Salzes wird durch die berechnete Menge Natriumnitrit, Zusatz von Kupferpulver und Erwärmen bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung eine bei 266° schmelzende Verbindung, wahrscheinlich das entsprechende

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **28**, 196—197. — [2]) Daselbst, S. 197—198. — [3]) Ann. Chem. **294**, 242—252. — [4]) Daselbst **278**, 246.

Phenol, erhalten. Durch Kochen mit wässerigen Alkalien wurde aus dem Aethylendinitrophenyldisulfon der Nitrophenylsulfonäthylalkohol erhalten:

$$\begin{matrix}CH_2 . C_6H_4 . NO_2 . SO_2\\ |\\ CH_2 . C_6H_4 . NO_2 . SO_2\end{matrix} + NaOH = C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ \diagdown\\ \diagup\\ SO_2Na\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2 . C_6H_4 . NO_2 . SO_2\\ |\\ CH_2 . OH\end{matrix}.$$

Ist nach dem Kochen mit 1 Mol. NaOH vollständige Lösung eingetreten, wird die erkaltete Flüssigkeit wiederholt mit grofsen Mengen Aether ausgeschüttelt. Grofse, bei 78,5° schmelzende Prismen, die in Weingeist, Aether und heifsem Wasser löslich sind. Nimmt man mehr Alkali, so entsteht eine bei 133° schmelzende Verbindung, welche vermuthlich die Zusammensetzung $(C_2H_4 . C_6H_4 . NO_2 . SO_2)_2O$ hat. Der Methyläther des Nitrophenylsulfonäthylalkohols entsteht beim Erwärmen des Aethylendinitrophenyldisulfons mit einer Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol, Schmelzp. 72°. Der Aethyläther schmilzt bei 93°. Der Amidophenylsulfonäthylalkohol kann durch Kochen des Aethylendiamidophenyldisulfons mit verdünnter Kalilauge (1 Mol. KOH) oder durch Reduction des Nitrophenylsulfonäthylalkohols mit Zinnchlorür erhalten werden. Das HCl-Salz ist in Wasser und Weingeist in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, es bildet Prismen vom Schmelzp. 210°. Die Nitrophenylsulfonessigsäure entsteht aus dem zugehörigen Alkohol durch Oxydation mit Permanganat oder Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 57°; leicht löslich in Wasser und heifsem Weingeist. Durch Erhitzen des Aethylendinitrophenyldisulfons mit wässerigem Ammoniak auf 110° entsteht das Dinitrophenylsulfonäthylamin, $(C_2H_4 . C_6H_4 . NO_2 . SO_2)_2NH$, vom Schmelzp. 125°, dessen Nitrat, atlasglänzende Prismen oder Blättchen, bei 205° schmilzt. Das Chlorid bildet weifse, alkohollösliche Nadeln, die bei 204° schmelzen. Bei der Reduction voriger Verbindung wird *Diamidophenylsulfonäthylamin*:

$$\begin{matrix}C_2H_4 . C_6H_4(NH_2)SO_2\\ C_2H_4 . C_6H_4(NH_2)SO_2\end{matrix}\!\!>NH,$$

erhalten, dessen salzsaures Salz unter vorheriger Dunkelfärbung bei 235° schmilzt. *Th.*

Nach der Angabe von Fr. Zanardi[1]) wird das *Silbersulfophenat*, $AgSO_3C_6H_4OH$ ([1] [4]), am besten durch Einwirkung von Phenolsulfosäure auf Silbercarbonat erhalten. Zur Darstellung der freien Phenolsulfosäure zersetzt man am besten das phenolsulfo-

[1]) Boll. chim. farm. 36, 449—452.

saure Baryum mit der berechneten Menge Schwefelsäure. Auf diese Weise erhalten, stellt die *p-Phenolsulfosäure* eine dicke, syrupöse Flüssigkeit dar, welche in wässeriger Lösung auf Silbercarbonat reagirt und so *phenolsulfosaures Silber* bildet, welches durch Eindunsten bei 20 bis 25° krystallisirt erhalten werden kann. Das Silbersulfophenat bildet weifse, feine, prismatische, geruchlose, in 3 Thln. Wasser und in 80 Thln. Alkohol lösliche, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlösliche, lichtempfindliche, bei 120° sich zersetzende Nadeln. Es soll als Desinficiens in der Therapie Verwendung finden. *Wt.*

Nach dem G. Wendt u. J. Lehmann[1]) in Berlin patentirten Verfahren zur *Darstellung von Sulfosäuren der aliphatischen Kreosotester* werden die aliphatischen Kreosotester bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur einige Zeit mit concentrirter Schwefelsäure in geringem Ueberschufs geschüttelt oder verrührt. Die Salze der auf diese Weise gewonnenen *Sulfosäuren der aliphatischen Kreosotester* stellen leicht lösliche Antiseptica für den menschlichen Gebrauch dar und sind bei schneller und intensiver Wirkung frei von toxischen Eigenschaften. Sie üben weder in concentrirter Lösung, noch in Pulverform irgend welche Reizwirkung, selbst nicht auf die Schleimhäute aus und sind völlig frei von Kreosotgeruch. *Wt.*

E. Léger. Eine Reaction zur leichten Unterscheidung von α- und β-Naphtol[2]). — Als Reagens dient eine Hypobromitlösung aus 30 ccm Natronlauge von 36° Bé., 100 ccm Wasser und 5 ccm Brom. Die gesättigte Lösung von α-Naphtol färbt sich damit schmutzig violett, auch die aufs Zehnfache verdünnte Lösung giebt die Reaction noch; bei β-Naphtol giebt die halb verdünnte Lösung eine gelbe, beim Schütteln verschwindende Färbung. 1 Thl. α-Naphtol ist noch in 100 Thln. β-Naphtol zu erkennen. *Bl.*

John Prochazka u. H. N. Herman. Bestimmung geringer Mengen α-Naphtol in Handels-β-Naphtol[3]). — In die kalte alkalische Lösung des Naphtols wird eine dünne Aufschlämmung von Diazonaphthionsäure zufliefsen gelassen, der entstehende Farbstoff ist, wenn das β-Naphtol rein war, so unlöslich, dafs die Lösung kaum gefärbt erscheint, während sich bei einem Gehalt von nur $^1/_{10}$ Proc. α-Naphtol eine blaue Lösung bildet. Durch Vergleich mit absichtlich hergestellten Mischungen von α- und β-Naphtol läfst sich die Menge annähernd schätzen. Schweitzer

[1]) Patentbl. **18**, 732; D. R.-P. Nr. 94078. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 546—547. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 894—895.

bezweifelt in der sich dem Vortrage anschliefsenden Discussion, dafs dieses Verfahren vor dem Liebmann'schen, welches Paranitranilin mit dem fraglichen Naphtol kuppelt, Vorzüge besitzt[1]). *Bl.*

T. H. Norton und H. Loewenstein. Salze des Dinitro-α-naphtols mit verschiedenen Metallbasen[2]). — *Lithiumdinitro-α-naphtolat*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OLi$, aus Dinitronaphtol und Lithiumcarbonat erhalten, bildet ein carminrothes, amorphes, bei 295° explodirendes Pulver, welches in 96 Thln. Wasser von 19°, in 14 Thln. kochendem Wasser, in 50 Thln. kaltem und in 15 Thln. kochendem Alkohol und endlich in 300 Thln. Aether löslich ist. *Magnesiumdinitro-α-naphtolat*, $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]_2Mg$, ähnlich dem vorigen Salz erhalten, krystallisirt in röthlichen Nadeln und löst sich in 792 Thln. Wasser von 20°, in 154 Thln. kochendem Wasser, in 436 Thln. kaltem Alkohol, in 144 Thln. kochendem Alkohol und in 260 Thln. Aether. *Zinkdinitro-α-naphtolat*, $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]Zn$, in gleicher Weise erhalten, krystallisirt ähnlich dem Calciumsalz in röthlichen bis röthlichgelben, rhombischen Tafeln oder Nadeln und löst sich in 960 Thln. Wasser von 20°, in 300 Thln. kochendem Wasser, in 250 Thln. kaltem Alkohol, in 165 Thln. kochendem Alkohol und in 150 Thln. Aether. *Kupferdinitro-α-naphtolat*, $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]Cu$, aus Ammoniumdinitronaphtolat und Kupferchlorid erhalten, bildet ein dunkelbraunes Pulver, welches in 5750 Thln. Wasser von 21°, in 2165 Thln. kochendem Wasser, in 1007 Thln. kaltem Alkohol, in 954 Thln. kochendem Alkohol und in 2615 Thln. Aether löslich ist. *Ammoniumdinitro-α-naphtolat* löst sich in 600 Thln. Wasser von 25°, in 38 Thln. kochendem Wasser, in 113 Thln. kaltem Alkohol, in 57 Thln. kochendem Alkohol und in 1124 Thln. Aether. *Calciumdinitro-α-naphtolat* ist in 1656 Thln. Wasser von 20°, in 86 Thln. kochendem Wasser, in 47 Thln. kaltem Alkohol, in 15 Thln. heifsem Alkohol und in 45 Thln. Aether löslich. *Sd.*

T. H. Norton und I. J. Smith. Ueber verschiedene Aminverbindungen des Dinitro-α-naphtols und über dessen Chlorirung[3]). — *Trimethylamindinitro-α-naphtolat*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH.N(CH_3)_3$, aus den Componenten in wässeriger Lösung erhalten, krystallisirt aus Alkohol in rothen, bei 190° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Es löst sich in 909 Thln. Wasser von 18°, in 15 Thln. kochendem Wasser, in 200 Thln. kaltem Alkohol, in 40 Thln. kochendem

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, Aprilheft. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 923—927. — [3]) Daselbst, S. 927—930.

Alkohol und in 4000 Thln. Aether. *Anilindinitro-α-naphtolat*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH.NH_2(C_6H_5)$, aus den Componenten in alkoholischer Lösung erhalten, bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol lichtgelbe, feine Krystalle, welche bei 129° schmelzen. Es löst sich in 72000 Thln. kaltem und in 264 Thln. kochendem Wasser, in 200 Thln. kaltem und in 130 Thln. kochendem Alkohol, endlich in 100 Thln. Aether, in 814 Thln. Schwefelkohlenstoff und in 16600 Thln. Benzol. *o-Toluidindinitro-α-naphtolat*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH.NH_2.C_6H_4.CH_3$, ähnlich dem Anilinsalz gewonnen, krystallisirt in feinen, gelben Nadeln und schmilzt bei 132°. Es löst sich in 6800 Thln. kaltem und 614 Thln. kochendem Wasser, in 52 Thln. kaltem und in 7,5 Thln. kochendem Alkohol, in 60 Thln. Aether und in 288 Thln. Schwefelkohlenstoff. *Dimethylanilindinitro-α-naphtolat*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH.N(CH_3)_2C_6H_5$, bildet lange, dünne, gelblich braune Krystalle, welche bei 115° schmelzen. Es löst sich in 8580 Thln. Wasser von 20°, in 455 Thln. kochendem Wasser, in 255 Thln. kaltem Alkohol, in 10 Thln. heifsem Alkohol, in 67,5 Thln. Aether und in 90 Thln. Schwefelkohlenstoff. — Bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf Dinitro-α-naphtol wurde ein stickstofffreies Product erhalten, welches 21,77 Proc. Chlor enthielt. *Sd.*

Jacob Meyer. Notiz über die Umwandlung von Aminen in Phenole [1]). — Beim Erhitzen von *m-Phenylendiamin* mit 10 proc. Salzsäure, 20 proc. Schwefelsäure, Lösungen von Chlorzink, Zinnchlorür u. s. w. im Rohre auf 160 bis 250° entstehen *Resorcin*, etwas *Diresorcin* und Spuren von *m-Amidophenol*. Ebenso entsteht aus *Tetramethyl-m-phenylendiamin* neben Spuren von *Dimethyl-m-amidophenol Resorcin*. — *p-Phenylendiamin* liefert *Hydrochinon*, Spuren von *Phenol*, *Anilin* und *p-Amidophenol*, aufserdem (bei Anwendung von Chlorzinklösung) einen blauen Farbstoff. Aus *o-Amidophenol* bildet sich *Brenzcatechin*. Die Ueberführung von Phenolen in Amine durch Ammoniak kann also unter geeigneten Versuchsbedingungen umgekehrt werden. *Se.*

E. Merck. Verfahren zur Darstellung von Monoalkyläthern aus Dialkyläthern zweiwerthiger Phenole. D. R.-P. Nr. 94852 [2]). — Als Verseifungsmittel zur Abspaltung der einen Alkylgruppe läfst sich zweckmäfsig wasserfreies Aluminiumchlorid verwenden. Als Verdünnungsmittel dient ein indifferentes Medium, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Die Monoäther lassen sich so leicht und sehr rein in bester Ausbeute herstellen. *Se.*

[1]) Ber. **30**, 2568. — [2]) Patentbl. **18**, 833.

E. Merck. Darstellung von Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylbrenzcatechin. D. R.-P. Nr. 92651 [1]). — Es hat sich gezeigt, dafs sich nach dem Verfahren des Patentes Nr. 78910 [2]) nicht nur Veratrol in Guajacol, sondern auch alle anderen Diäthyläther in den Monoalkyläther überführen lassen, so dafs jetzt auch die bis dahin werthlosen Diäthyläther für die Therapeutik nutzbar gemacht werden können. Dargestellt wurden so der Monoäthyläther vom Siedep. 214 bis 216°, der Monopropyläther vom Siedep. 223 bis 226°, der Butyläther vom Siedep. 231 bis 234° und der Amyläther vom Siedep. 245 bis 248°. *Ldt.*

H. Causse. Sur une réaction particulière aux orthophénols et sur les dérivés de l'antimonyle-pyrocatechine [3]). — Die Bildung beständiger Verbindungen mit Antimonoxyd, welche in verdünnten Halogenwasserstoffsäuren wenig löslich sind und sich aus ihnen umkrystallisiren lassen, ist für die Orthophenole charakteristisch. Von den Derivaten des Antimonylbrenzcatechins [4]) werden folgende beschrieben: das *Chlorür des Antimonylbrenzcatechins*, $(C_6H_4O_2{=}Sb)Cl$, aus Chlorantimon und Brenzcatechin, tafelförmige Krystalle, die durch kochendes Wasser in *Hydroxyantimonylbrenzcatechin* übergeführt werden; das *Bromür des Antimonylbrenzcatechins*, $(C_6H_4O_2{=}Sb)Br$, aus Bromantimon und Brenzcatechin, Krystalle, die mit dem Chlorür isomorph sind; das ebenfalls krystallinische *Jodür des Antimonylbrenzcatechins*, $(C_6H_4O_2{=}Sb)J$, aus Jodwasserstoffsäure, Antimonoxyd und Brenzcatechin, das *Fluorür des Antimonylbrenzcatechins*, $(C_6H_4O_2{=}Sb)Fl$, aus Antimonfluorid und Brenzcatechin, tafelförmige Krystalle. Das ebenfalls dargestellte *Oxalat des Antimonylbrenzcatechins*, $(C_6H_4O_2{=}Sb)C_2HO_4$, bildet mikroskopisch kleine Nadeln. *Se.*

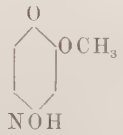
Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul bei Dresden. Darstellung von Pyrocatechinanhydromonoessigsäure. Engl. Pat. Nr. 8154 [5]). — Diese Säure entsteht beim Erhitzen von *Brenzcatechin* und *Monochloracetylchlorid* mit Kreide, Magnesiumcarbonat oder Natriumcarbonat auf dem Wasserbade nach der Gleichung:

$$C_6H_4(OH)_2 + ClCH_2 . COCl + CaCO_3 = C_6H_4\begin{matrix}O{-}CH_2\\ |\\ O{-}CO\end{matrix} + CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

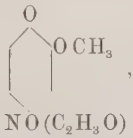
Das Reactionsproduct wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so die Säure in feinen, weifsen, in Wasser schwer löslichen Nadeln vom Schmelzp. 58°. *Se.*

[1]) Patentbl. **18**, 411. — [2]) Daselbst **16**, 111. — [3]) Compt. rend. **125**, 954—956. — [4]) JB. f. 1892, S. 2110. — [5]) Chemikerzeit. **21**, 765.

A. Pfob. Ueber Nitrosoproducte der Monoäther des Brenzcatechins [1]). — Läfst man eine concentrirte Lösung von Kaliumnitrit in eine auf — 2° abgekühlte, Eisessig enthaltende Lösung von Guajacol in absolutem Alkohol vorsichtig eintropfen, wobei die Temperatur während des Versuches niemals über 0° steigen darf, so scheidet sich beim Versetzen des Reactionsproductes mit Eiswasser das *2-Methoxy-p-chinon-4-monoxim*, $C_7H_7NO_3$, von der Constitution



aus. Nach ziemlich umständlicher Reinigung krystallisirt das Oxim, welches mit dem von Best dargestellten *p-Nitrosoguajacol* [2]) identisch ist, in kleinen, gelblichweifsen Nadeln, die in Alkohol, Essigäther und Chloroform leicht löslich, in Aether und Benzol etwas schwerer löslich, in Ligroin fast unlöslich sind und sich oberhalb 150° ohne Verflüssigung zersetzen. Das Oxim bildet ein feurig purpurrothes, schön krystallisirendes *Kaliumsalz*, $C_7H_6KNO_3$, das in Wasser leicht löslich ist. Mit überschüssigem *Essigsäureanhydrid* gekocht, liefert das 2-Methoxy-p-chinon-4-monoxim eine *Monoacetylverbindung* von der Constitution

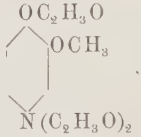


die sich aus Eisessig in feinen, glanzlosen, schwach gelblichen Krystallbüscheln vom Schmelzp. 156 bis 158° abscheidet. — Hydroxylaminchlorhydrat (1 Thl.) wirkt in concentrirter wässeriger Lösung auf die alkoholische Lösung des 2-Methoxy-p-chinon-4-monoxims (2 Thle.) unter Bildung des bereits von Best [3]) aus p-Nitrosoguajacol gewonnenen *Methoxychinondioxims*, $C_6H_3(OCH_3)(NOH)_2$, gelblichweifsen, seideglänzenden Krystallnadeln vom Schmelzp. 249 bis 251°, ein. Durch Zinnchlorür wird das 2-Methoxy-p-chinon-4-monoxim zu *2-Methoxy-4-amidophenolchlorhydrat*, $C_6H_3(OH)(OCH_3)NH_2 + HCl$, reducirt. Dieses Chlorhydrat bildet farblose Krystallnadeln, deren wässerige Lösung durch verdünnte Kalilauge intensiv violett gefärbt

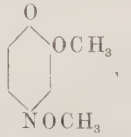
---

[1]) Monatsh. Chem. **18**, 467—480. — [2]) JB. f. 1889, S. 951. — [3]) JB. f. 1889, S. 952.

wird. Die Base selbst ist sehr leicht zersetzlich und kann daher nicht in freiem Zustande abgeschieden werden. Essigsäureanhydrid (die 10fache Menge) führt das erwähnte Chlorhydrat bei 130 bis 140° in das *Triacetylderivat*,



über. Dasselbe krystallisirt aus Benzol-Ligroin in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 101°, die durch Salzsäure wieder in das *2-Methoxy-p-amidophenolchlorhydrat* umgewandelt werden. Wird dieses Chlorhydrat mit der 25fachen Menge Wasser auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht in geringer Menge der von Will[1]) beschriebene *2-Methyläther des Oxyhydrochinons* [Schmelzp. 79 bis 81°][2]). — *2-Methoxy-p-chinon-4-monoximäther*,



läfst sich durch Einwirkung von Kaliummethylat (1 Mol.) und überschüssigem Jodmethyl auf das Oxim (1 Mol.) bei 100° in Gegenwart von Aether erhalten. In geeigneter Weise gereinigt, krystallisirt der Oximäther aus Benzol-Ligroin in gelblichweifsen, glanzlosen Krystallen vom Schmelzp. 105 bis 106°, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich sind und bei der Einwirkung von Zinnchlorür unter Abspaltung von Methylalkohol in *2-Methoxy-4-amidophenolchlorhydrat* übergehen. — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *Brenzcatechinmonoäthyläther* entsteht, analog der Methylverbindung, das *2-Aethoxy-p-chinon-4-monoxim*, $C_8H_9NO_3$, lebhaft glänzende, stark lichtbrechende, hellgelb gefärbte Krystallnadeln, die in Alkohol, Essigäther und Benzol leicht löslich sind und sich beim Erhitzen zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. *Se.*

M. Ballard. Phospho-Guajacol und Phosphatol[3]). — Das Phospho-Guajacol (oder Guajacolphosphorigsäureäther), das Verfasser durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf eine alkoholische Lösung des reinen Guajacols dargestellt hat, ist ein o-Dioxybenzol-

[1]) JB. f. 1888, S. 1457 (Methoxyhydrochinon). — [2]) Will (JB. f. 1888, S. 1457) giebt 84° an. — [3]) Pharm. Centr.-H. **38**, 338.

triphosphorigsäuremethylester von der Formel $P\left(C_6H_4-\overset{O}{\underset{O}{}}CH_3\right)_3$. Es bildet ein weifses krystallinisches Pulver mit 92,25 Proc. Guajacol und 7,75 Proc. Phosphorgehalt, welch letzterer direct resorbirbar ist. Sein Geschmack ist brennend, in Wasser ist es ziemlich löslich, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln und fetten Oelen, wenig löslich in Terpentinöl und Glycerin. Es besitzt keine ätzenden Eigenschaften und können Einzeldosen bis 8 g ohne Nachtheil genommen werden. Eisenchlorid giebt mit der wässerigen Lösung eine rothe Färbung. *Phosphatol*, ein wenig einheitlicher Körper, der 90 Proc. Kreosot enthält, ist dem Phospho-Guajacol analog dargestellt und bildet eine dicke rothbraune Flüssigkeit vom Siedep. 140°. Es besitzt brennenden Geschmack, etwas Kreosotgeruch und ist in Wasser wenig löslich. In absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen ist das Phosphatol löslich. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine grüne Färbung. *Tr.*

St. di Boscogrande. Sopra alcuni derivati del guaiacol [1]). — *Bromäthylguajacol*, $C_6H_4(OCH_3)OC_2H_4Br$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Guajacol in der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge mit Aethylenbromid in beträchtlichem Ueberschufs erwärmt. Es scheidet sich Bromkalium aus und bei der Destillation mit Wasserdampf geht zuerst das überschüssige Aethylenbromid und dann Bromäthylguajacol über, letzteres in Form eines schweren, bald erstarrenden Oeles, das aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 49° krystallisirt und in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich ist. In Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen leicht auf. Beim Versetzen dieser salpetersauren Lösung mit Wasser fällt das *Trinitrobromäthylguajacol*, $C_6H(NO_2)_3(OCH_3)OC_2H_4Br$, aus, das aus siedendem Alkohol in kleinen, gelben, bei 120° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Läfst man Aethylenbromid in geringem Ueberschufs auf Guajacol einwirken, so entsteht neben Bromäthylguajacol das *Aethylenguajacol*, $C_6H_4(OCH_3)OC_2H_4O(C_6H_4OCH_3)$, welches mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig und dadurch von dem Bromäthylguajacol leicht zu trennen ist. Es entsteht auch beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Bromäthylguajacol mit Guajacol, das in alkoholischer Kalilauge gelöst ist. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich weifse Flocken aus, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, weifse, sehr glänzende, bei 130° schmelzende Nadeln liefern.

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **6**, II, 33.

Beim Kochen von Bromäthylguajacol mit der äquivalenten Menge Phenolkalium in alkoholischer Lösung bildet sich *Aethylenphenylguajacol*, $C_6H_4(OCH_3)$–OC_2H_4O–C_6H_5, das aus wässerigem Alkohol in sehr schönen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 75° krystallisirt. Versetzt man Guajacol in Benzollösung unter Kühlung mit Phosphorpentachlorid (etwas mehr als 1 Mol.), entfernt das Benzol auf dem Wasserbade, das unveränderte Guajacol durch Destillation mit Wasserdampf und krystallisirt den grünen Rückstand einigemal aus Alkohol, so erhält man den *Phosphorsäuretriguajacoläther*, $PO(OC_6H_4.OCH_3)_3$, in schönen, weifsen Prismen vom Schmelzp. 91°. *Se.*

St. di Boscogrande. Due nuovi derivati del guaiacol[1]). — Durch mehrstündiges Kochen einer alkoholischen Lösung von *Guajacol* mit der äquivalenten Menge *Pikrinsäure* wurde das *Guajacolpikrat*, $C_6H_4.OCH_3.OH.C_6H_2(NO_2)_3OH$, dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen, glänzend rothen Nadeln vom Schmelzp. 80° und ist auch in den sonstigen organischen Lösungsmitteln löslich. Im zerstreuten Tageslichte zersetzt es sich allmählich unter Gelbfärbung und Erhöhung des Schmelzpunktes in Folge Abscheidung von Pikrinsäure. Mit Benzylchlorid und einigen Zinkspänen[2]) erhitzt, liefert das Guajacol *Benzylguajacol*, $C_6H_3.OCH_3.OH.C_6H_5CH_2$, in Form einer schwach gelblich gefärbten, fluorescirenden Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,1380 bei $\frac{13^0}{13^0}$ und vom Siedep. 269 bis 270° unter 436 mm Druck. *Se.*

Hans Rupe. Ueber einige Derivate des Guajacols[3]). — Zur Gewinnung des *p-Nitrosoguajacols*, $NO.C_6H_3(OH).OCH_3$, wird Guajacol in wasserfreiem Methylalkohol in einem Einschmelzrohre gelöst, eine Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol zugefügt, Aethylnitrit in ein Reagenzglas eingeschmolzen, in das Rohr gebracht und dieses geschlossen. Dann wird die Reaction durch Zertrümmern des Reagenzglases eingeleitet und nach 12stündigem Stehen durch Erwärmen im Wasserbade vollendet. Das erhaltene Natriumnitrosoguajacol — dunkelgrüne Krusten — wird in Wasser zerrieben und durch Behandlung mit Salzsäure in Nitrosoguajacol übergeführt. Das *p-Nitrosoguajacol*[4]) krystallisirt aus Essigester in schwach gelben, monoklinen Täfelchen, die sich bei 150° bräunen und bei 165° zersetzen. Durch alkalische Ferricyankaliumlösung wird das p-Nitrosoguajacol in der Kälte zu *p-Nitroguajacol*, $NO_2.C_6H_3(OH).OCH_3$, oxydirt. Dieser Nitro-

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **6**, II, 306. — [2]) Vgl. JB. f. 1878, S. 591 (Paternò u. Mazzara). — [3]) Ber. **30**, 2444—2449. — [4]) JB. f. 1889, S. 951.

körper krystallisirt aus kochendem Wasser in 5 bis 10 cm langen, feinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 103 bis 104°, er riecht schwach nach Vanille. Beim Eintragen von Nitrosoguajacol in eiskalte, farblose Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,45 entsteht *Dinitroguajacol*, $(NO_2)_2C_6H_2(OH)OCH_3$ [1]), das aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 123 bis 124° krystallisirt. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird Nitrosoguajacol zu *salzsaurem Amidoguajacol* reducirt. Das Salz wird durch Zerlegen des zuerst entstehenden Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff gewonnen, es krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in hellgrünen, grofsen, monoklinen Krystallen, auf Zusatz von Natriumsulfit zu seiner concentrirten, wässerigen Lösung fällt das freie *p-Amidoguajacol*, $NH_2.C_6H_3(OH).OCH_3$, in schönen, weifsen Nadeln aus. Aus kochendem Wasser krystallisirt die Amidoverbindung in glänzenden Prismen, die bei 176 bis 177° unter Zersetzung schmelzen. — *p-Cyanguajacol*, $CN.C_6H_3(OH)OCH_3$ [2]), entsteht beim Diazotiren des salzsauren Amidoguajacols, Eingiefsen der Diazolösung in Kupfercyanürlösung und Erwärmen bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 89 bis 90° und ziemlich starkem Vanillegeruch. *Se.*

L. Bouveault. Sur quelques dérivés du gaiacol [3]). — Das *o-Nitrophenylguajacol*, $OCH_3.C_6H_4–O–C_6H_4.NO_2$, erhalten aus o-Bromnitrobenzol und Guajacolkalium in alkoholischer Lösung, bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 55° und dem Siedep. 213° unter 10 mm Druck. Auf analoge Weise entsteht das *p-Nitrophenylguajacol*, das aus Alkohol in schönen, etwas chamoisgelben Nadeln vom Schmelzp. 103,5 bis 104° krystallisirt. *Picrylguajacol*, $OCH_3–C_6H_4–O–C_6H_2(NO_2)_3$, aus Picrylchlorid und Guajacolkalium, krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 117 bis 118°. *Methylendiguajacol*, $OCH_3–C_6H_4–O–CH_2–O–C_6H_4–OCH_3$, läfst sich durch Erhitzen von Methylenchlorid mit Guajacolkalium auf 150° erhalten. Es krystallisirt in schönen, weifsen Krystallen vom Schmelzp. 79° und dem Siedep. 217° unter 10 mm Druck. *Se.*

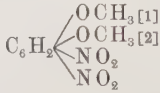
Ch. Moureu. Sur le bromvératrol [4]). — Das von Gaspari [5]) beschriebene flüssige, mit Wasserdämpfen flüchtige, gegen 254,5 bis 256° siedende Bromveratrol ist mit dem vom Verfasser schon gefundenen, bei 250 bis 254° übergehenden, jedenfalls identisch.

---

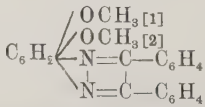
[1]) JB. f. 1883, S. 915 (Herzig). — [2]) JB. f. 1891, S. 1189 (Marcus). — [3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 949. — [4]) Daselbst, S. 114. — [5]) JB. f. 1896, S. 1184.

Denn Gaspari giebt dem seinen die Constitution $C_6H_3(OCH_3)_2$ (1-2)Br(4), und auch das von Moureu gefundene mufs dieselbe Constitution haben, da Veratrylamin, aus dem es durch Diazotiren und Behandeln mit Kupferbromür entsteht, durch Diazotiren, Behandeln mit Kupfercyanür und Verseifen die Veratrylsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2COOH(1,2,4)$, liefert. Die beiden Bromveratrole sind demnach identisch. *Ldt.*

Ch. Moureu. Sur la vératrylène-diamine [1]). — Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 (4 Thle.) auf *Veratrol*, $C_6H_4{<}^{OCH_3\,[1]}_{OCH_3\,[2]}$ (1 Thl.), entsteht *Dinitroveratrol* [2]),



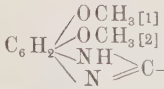
welches aus 95 proc. Alkohol in feinen, citronengelben Nadeln vom Schmelzp. 129 bis 130° krystallisirt. Dieser Dinitrokörper läfst sich durch Zinn und Salzsäure leicht reduciren, wobei jede Temperaturerhöhung vermieden werden mufs. Das sich zunächst bildende Chlorzinndoppelsalz wird vorsichtig mit verdünnter Natronlauge zersetzt und die neue Base, das *Veratrylendiamin*, $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)_2$, mit Chloroform ausgezogen. Beim Abkühlen seiner Lösung in Chloroform krystallisirt das Diamin in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 131 bis 132°, die in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol und Toluol weniger leicht, in Aether fast unlöslich sind und sich beim Liegen an der Luft violett färben. Das Veratrylendiamin ist als ein Orthodiamin aufzufassen, da sich aus ihm die folgenden drei für Orthodiamine charakteristischen Verbindungen darstellen lassen. Es entsteht beim Mischen der kochenden, essigsauren Lösung von Phenanthrenchinon mit einer heifsen, alkoholischen Lösung von Veratrylendiamin ein reichlicher gelber, krystallinischer Niederschlag von *Veratrylphenanthrazin*,



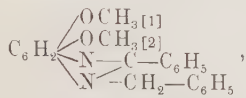
der, aus Toluol umkrystallisirt, in lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 255° übergeht. Durch Kochen mit Eisessigsäure wird das Veratrylendiamin in *Aethenylveratrylenamidin*,

---

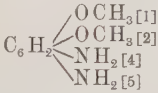
[1]) Compt. rend. **125**, 31—34; Bull. soc. chim. [3] **17**, 816—821. — [2]) Monatsh. Chem. **12**, 91 (Tiemann und Rossin); daselbst **15**, 233 (Heinisch).



übergeführt, das in Wasser sehr leicht, in Aether wenig löslich ist und nach dem Umkrystallisiren aus Toluol unscharf gegen 170° schmilzt. Schliefslich entsteht *Veratrylbenzaldehydin*,



in Form seines Chlorhydrats beim Schütteln der concentrirten wässerigen Lösung von Veratrylendiaminchlorhydrat (1 Mol.) mit Benzaldehyd (2 Mol.) als ein krystallinischer Niederschlag. Das Benzaldehydin läfst sich aus seinem Chlorhydrat durch verdünnte Natronlauge abscheiden, es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weifsen, glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 134 bis 135°. Die Constitutionsformel des *Veratrylendiamins* ist also wahrscheinlich folgende:



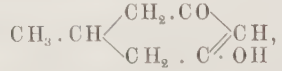
Se.

J. T. Hewitt und Frank G. Pope[1]) haben ihre Untersuchungen[2]) über die *Condensation von Chloral mit Resorcin* fortgesetzt und nachgewiesen, dafs der hierbei entstehende Körper von der Formel $C_{14}H_{10}O_5$ drei Hydroxylgruppen enthält und in der Weise entsteht, dafs zuerst die Trichlormethylgruppe in die Carboxylgruppe umgewandelt wird, und hiernach zwischen der Carboxylgruppe und einer Orthohydroxylgruppe Lactonbildung eintritt. Das *Triacetylderivat* dieses Körpers, $C_{14}H_7O_5(C_2H_3O)_3$, entsteht beim Kochen des Lactons (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid (10 Thln.) und krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, rechtwinkligen, bei 160,5° schmelzenden Tafeln. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser zuerst in Braungelb und dann in Gelb übergeht. Das *Tribenzoylderivat*, $C_{14}H_7O_5(C_7H_5O)_3$, durch Behandeln des Lactons in Pyridin- oder Alkalilösung mit Benzoylchlorid dargestellt, bildet strahlige Aggregate von Prismen, welche sich mit indigoblauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen. Durch Behandeln mit Natriumäthylat geht der Körper $C_{14}H_{10}O_5$ in absolut alkoholischer

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 1084; siehe auch JB. f. 1883, S. 965; f. 1886, S. 1281; f. 1887, S. 1313 u. 1369 ff. — [2]) JB. f. 1896, S. 1175.

Lösung anfangs in eine blaue und schliefslich in eine rothe *Verbindung* von der Formel $C_{14}H_7O_5Na_3$ über. Die blaue Verbindung enthält wahrscheinlich nur 2 Atome Natrium auf 1 Mol. Lacton. Durch Kochen des Lactons mit Zinksulfat und Wasser bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung entsteht eine *Verbindung* von der Formel $Zn(C_{14}H_{11}O_5)_2$ in Gestalt eines fast farblosen Pulvers, welche das *Zinksalz der Tetrahydroxydiphenylessigsäure* darstellt. *Wt.*

D. Vorländer und F. Kalkow. Hydrirung des Orcins[1]). — *Hydroorcin (Methylhydroresorcin)*,



bildet sich bei 15stündigem Kochen der Lösung von 50 g Orcin und 50 g Natriumdicarbonat in 500 ccm Wasser mit etwa 2000 g 2proc. Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure[2]), es wird dem unveränderten, von Orcin befreiten und mit Schwefelsäure angesäuerten Reactionsproduct mittelst Chloroform entzogen und krystallisirt aus kochendem Benzol in kleinen, durchsichtigen Krystallen, die bei etwa 122° schmelzen. In Wasser löst es sich weniger wie Hydroresorcin, seine wässerige Lösung reagirt sauer. Beim Kochen mit Alkalien wird der Hydroorcinring gespalten. *Hydroorcin-Dioxim*, $C_7H_{12}N_2O_2$, krystallisirt aus Weingeist in Nadeln vom Schmelzp. 155 bis 157°. Die *Formaldehydverbindung*, $C_{15}H_{20}O_4$, weifse Nadeln vom Schmelzp. 152°, entstehend durch Condensation zweier Moleküle des einbasischen Hydroorcins mit Formaldehyd, verhält sich gegen Alkalien wie eine einbasische Säure. Der Verbindung mufs daher eine unsymmetrische Constitution zukommen. — Das *Methylenbishydroresorcin* geht unter dem Einflufs wasserentziehender Mittel in ein neutrales *Anhydrid*, $C_{13}H_{14}O_3$ (Schmelzp. 165°), über und bildet mit alkoholischem Ammoniak ein *Acridinderivat*, $C_{13}H_{15}NO_2$, einen gelben, über 300° unter Zersetzung schmelzenden Körper, aus dem bei der Destillation mit Zinkstaub viel *Acridin* entsteht. — Die Formaldehydverbindung des Hydroresorcinringes wird durch kochendes Alkali gespalten. *Se.*

F. Henrich. Ueber zwei Modificationen des Mononitrosoorcins[3]). — Während Krämer[4]) aus Orcin, Aetznatron und Amylnitrit ein dunkelrothes Nitrosoorcin erhalten hatte, gelangten

---

[1]) Ber. **30**, 1801—1803. — [2]) Vgl. Merling, Ann. Chem. **278**, 28. — [3]) Monatsh. Chem. **18**, 142—188. — [4]) JB. f. 1884, S. 1884.

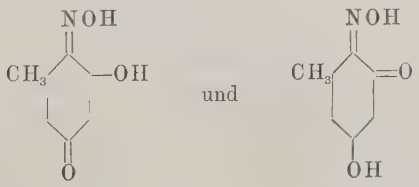
Nietzki und Mäckler[1]) auf demselben Wege zu einem gelben, bei 157° schmelzenden Producte. Verfasser hat nun gefunden, dafs man hier zwei Modificationen desselben Körpers vor sich hat. Die experimentellen Daten sind folgende: Bringt man Orcin (12 g), absoluten Alkohol (40 ccm), Aetzkali (6 g) und Amylnitrit (12 g) unter Eiskühlung zusammen, so erhält man bald einen Krystallbrei von Mononitrosoorcinkalium, das man leicht rein aus Alkohol in orangefarbigen Blättchen erhält. Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Metallsalzen dunkle Niederschläge. Ein Dikaliumsalz konnte nicht isolirt werden; in Lösung scheint es vorhanden zu sein, wie sich aus der molekularen Leitfähigkeit ergiebt. Orcin in saurer Lösung bildet mit salpetriger Säure immer nur Dinitrosoorcin; arbeitet man in alkalischer Lösung mit Amylnitrit, so mufs einerseits Aetzkali im Ueberschufs vorhanden sein und andererseits mit Kältegemisch gekühlt werden, sonst erhält man hauptsächlich Mononitrosoorcin. Aus dem entstehenden grünen Dikaliumsalz wird mit Schwefelsäure das Dinitrosoorcin gefällt; mittelst Salpetersäure (2 Thle. Säure von 1,4 spec. Gew. + 1 Thl. Wasser) wird es zum Dinitroorcin vom Schmelzp. 164,5° oxydirt. — Aus der Lösung des Mononitrosoorcinkaliums wird nun durch Säuren ein gelber oder ein rother Körper gefällt, je nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur oder mit heifser Lösung und siedender Säure arbeitet. Im ersteren Falle wird die gelbe oder α-Modification, im letzteren die rothe oder β-Modification erhalten. Die β-Modification, welche die labile ist, wandelt sich mehr oder weniger rasch in die gelbe stabile um; diese bildet gelbe derbe Krystalle, welche bei 157° unter Zersetzung schmelzen, jene rubinrothe Prismen, welche sich bei 100 bis 110° in die α-Form umlagern. Beide Substanzen haben dasselbe chemische Verhalten, in physikalischer Hinsicht ist die β-Modification in allen Lösungsmitteln, in denen die α-Modification löslich ist, ebenfalls, nur leichter, löslich. In concentrirter Schwefelsäure dagegen löst sich die α-Form mit rother, die β-Form mit violetter Farbe; auf Wasserzusatz fällt in beiden Fällen die α-Form aus. Umlagerungen geschehen: die β- in die α-Form durch Erwärmen oder beim Stehen in feuchter Luft, — trocken dagegen ist sie ziemlich beständig, selbst gegen directes Sonnenlicht —; die α- in die β-Form durch Lösen in Alkalien und Fällen mit heifser Säure, oder durch Verdampfen der gelben Lösungen auf dem Wasserbade. Beide Modificationen haben gleiches Molekulargewicht; durch Salpetersäure

[1]) JB. f. 1890, S. 1251.

(Stärke wie oben) werden beide in dasselbe Dinitroorcin vom Schmelzp. 164 bis 165° übergeführt; ebenso erhält man aus beiden durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure dasselbe Amidoorcin, das jedoch sehr unbeständig ist, rasch zerfliefst und sich bald oxydirt. Die wässerige Lösung des Chlorhydrats wird durch Natron blauroth gefärbt und die Base fällt krystallinisch aus. Die Base löst sich in Natronlauge entsprechend ihrem Phenolcharakter, oxydirt sich aber dabei unter Dunkelfärbung und liefert auf Zusatz von Säure einen rothgelben amorphen Körper, der noch nicht untersucht ist. Durch ammoniakalische Silberlösung wird sie oxydirt; gegen Oxydationskörper verhält sich die Base ähnlich wie Amidoresorcin; die Producte sind jedoch noch in Untersuchung. Das Chlorhydrat krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, welche es gegen 100° unter schwacher Zersetzung verliert. Beide Modificationen liefern ferner dasselbe Diacetylmononitrosoorcin, welches am besten mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure unter Eiskühlung entsteht. Die gelben prismatischen Krystalle haben den Schmelzp. 119 bis 120°. Schon durch längeres Stehenlassen mit Alkohol in der Kälte wird das Product verseift. Desgleichen entsteht aus beiden Modificationen dasselbe Dibenzoylnitrosoorcin als schwach gelbe Nadeln vom Schmelzp. 157 bis 158°. Mononitrosoorcinkalium, mit Acetylchlorid bei Gegenwart von absolutem Aether in der Kälte behandelt, liefert als Hauptproduct ein Monoacetylmononitrosoorcin, das gelbe Nadeln vom Schmelzp. 76 bis 77° bildet. Es ist sehr zersetzlich; durch kalte Natronlauge wird es verseift. Bei seiner Darstellung schieden sich aus der Mutterlauge noch rothe Krystalle aus, welche zum gröfsten Theile der β-Modification angehörten. Das Monomethylorcin wurde nach den Angaben von Tiemann und Streng[1]) dargestellt, nur wurde Jodmethyl und Natrium im Ueberschufs angewandt. Das durch mehrfache Destillation gereinigte Product, ein hellrothes Oel, hatte dann den Siedep. 201° (corr.). Salpetrige Säure oder Amylnitrit bilden daraus nur ein einziges Methylnitrosoorcin. Auffallender Weise entsteht dasselbe ebenfalls beim Methyliren von Mononitrosoorcin mit Methylalkohol und Salzsäure an Stelle des zu erwartenden Oximidoäthers. Das Monomethylmononitrosoorcin bildet braungelbe Nadeln, Schmelzp. 119 bis 120°. Bei Einwirkung von 2 Mol. Amylnitrit wurde ein bei 184 bis 185° schmelzender Körper in weifsen Nadeln erhalten, der noch nicht weiter untersucht wurde, jedenfalls aber kein Di-

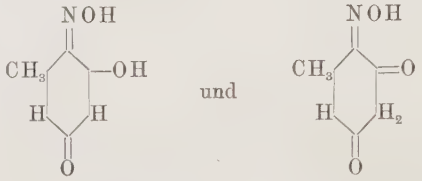
[1]) JB. f. 1881, S. 566.

nitrosokörper ist. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird das Methylnitrosoorcin zum Methylamidoorcin reducirt, dessen Chlorhydrat in schmalen Blättchen erhalten wird. Die freie Base wird in farblosen Krystallen erhalten, deren alkalische Lösung sich rasch oxydirt und schliefslich einen ähnlichen rothen Körper ausscheidet, wie das Amidoorcin. Auch die übrigen Reactionen sind denen des Amidoorcins analog, nur träger. Mit Natriumalkoholat und Jodmethyl geht das Methylnitrosoorcin in das Dimethylnitrosoorcin über, das bei der Reduction wieder die eben beschriebene Base liefert. Demnach mufs die Methoxylgruppe am Stickstoff sitzen. Das Dimethylnitrosoorcin bildet orangefarbige Nadeln vom Schmelzp. 118°. Es ist in kalter Natronlauge unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe. In den Mutterlaugen der Darstellung wurde kein Isomeres gefunden, dagegen ein rother Körper, der mit dem schon früher erwähnten identisch zu sein scheint, was daraus zu erklären ist, dafs ein Theil des Orcins durch Natriumalkoholat zum Amidoorcin reducirt wird, das sich dann in der alkalischen Lösung wieder oxydirt. Durch Nitriren mit Salpetersäure (Stärke wie oben) in der Kälte geht das Dimethylnitrosoorcin in Dinitromonomethylorcin über, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 142 bis 143° unter Zersetzung. Die Nitrogruppen sind wahrscheinlich in 1-3-Stellung. Ein Isomeres des Methylnitrosoorcins entsteht bei der Behandlung des Nitrosoorcinsilbers mit Jodmethyl. Es bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 117°. Aus seiner ätherischen Lösung fällt alkoholisches Kali ein gelbrothes Kaliumsalz. Dafs hier das Methoxyl am Stickstoff sitzt, also ein Oximidoäther vorliegt, geht daraus hervor, dafs man durch Reduction zum Amidoorcin gelangt. Der Oximidoäther ist stärker sauer als sein Isomeres. — Die Isomerie der beiden Modificationen des Mononitrosoorcins ist nach dem Vorhergehenden am besten als eine Tautomerie aufzufassen. Eine Stereoisomerie nach Hantzsch-Werner ist deshalb nicht anzunehmen, weil es nicht gelang, stereoisomere Derivate darzustellen. Auch eine Desmotropie im Sinne von Kehrmann und Hertz[1]):



[1]) JB. f. 1896, S. 1461.

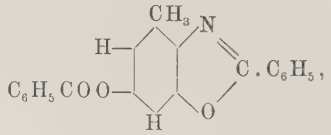
ist nicht wahrscheinlich wegen der Identität der Derivate. Vielmehr ist anzunehmen, dafs die α- und β-Modificationen im Sinne folgender beiden Formeln tautomer sind:



I. Enolform II. Ketoform

Beim Einführen der Nitrosogruppen wird das Orcin zuerst nach Formel I. nitrosirt und dann unter Umlagerung nach Formel II. Wird in Formel I. die Hydroxylgruppe fixirt, so kann kein Dinitrosoderivat entstehen, wie es auch den Thatsachen entspricht. Ist das Mononitrosoorcin im Sinne der beiden Formeln tautomer, so ist es erklärlich, dafs man nur *ein* Monokaliumsalz isoliren kann. In Lösung scheint sich auch das Dikaliumsalz zu bilden. Diese Tautomerie liefert ferner eine genügende Erklärung für die identischen Diderivate. Ob sich die nach dieser Annahme möglichen tautomeren Monoderivate wirklich darstellen lassen, soll eine weitere Untersuchung zeigen. *Ldt.*

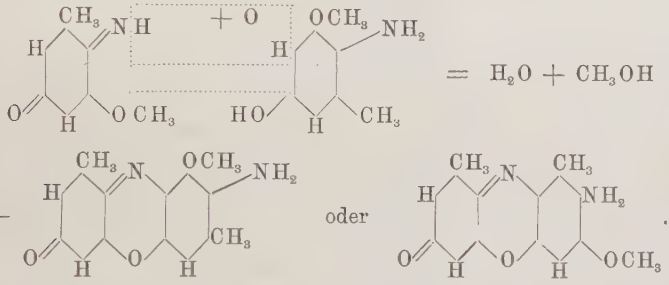
F. Henrich. Ueber Derivate des Amidoorcins und Methylamidoorcins [1]). — Salzsaures Amidoorcin liefert unter der Einwirkung von Benzoylchlorid einen Anhydrokörper der Constitution:



ein p-Benzoyloxy-β-phenyl-o-toluoxazol, weifse, dünne Blättchen vom Schmelzp. 133°, die in kaltem Alkohol und Eisessig sehr schwer, in der Wärme leicht löslich sind; leicht löslich ist der Körper auch in Aether, Benzol, Chloroform, Essigäther. Durch alkoholisches Kali wird er leicht zum p-Oxy-β-phenyl-o-toluoxazol verseift, weifse, rechteckige Blättchen vom Schmelzp. 239 bis 239,5°, die in kaltem Alkohol, Benzol, Aether schwer, in der Wärme leicht löslich sind. Leicht löslich in Aceton. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz; unlöslich in Carbonaten. Mittelst Essiganhydrid entsteht das p-Acetylderivat, Nadeln vom Schmelzp. 113 bis 114°. Amidoorcin liefert mit Essigsäureanhydrid

[1]) Ber. 30, 1104—1110.

und Natriumacetat ein Triacetylderivat, farblose Blättchen vom Schmelzp. 98 bis 99°, die in Alkohol, Benzol, Eisessig, Aceton, Chloroform leicht, in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem leichter löslich sind. Petroläther verhält sich ähnlich. — Methylamidoorcin liefert beim Acetyliren ein Diderivat vom Schmelzp. 108 bis 109°, das sich leicht in Benzol, Chloroform, Eisessig löst. Durch Oxydation von Methylamidoorcin in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oder Durchblasen von Luft bei Zimmertemperatur oder unter Eiskühlung entsteht der Körper $C_{15}H_{14}O_3N_2$, der wahrscheinlich ein Phenoxazinderivat ist, dessen Entstehung durch Condensation des intermediär sich bildenden Chinonimids mit dem Orcin zu denken ist:



In der That gelang der Beweis der Anwesenheit von Methylalkohol in dem Filtrate von diesem dunkelrothen Körper. Nach der Zeisel'schen Methoxylbestimmung ist nur eine solche Gruppe vorhanden. Das Phenoxazinderivat bildet dunkelrothe Nadeln vom Schmelzp. 253° aus Benzol. Längeres Kochen mit Eisessig zersetzt den Körper. In concentrirter Schwefelsäure ist er mit dunkelrother Farbe löslich und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert aus. Concentrirte Salzsäure löst ihn mit rother Farbe, doch fällt nach einiger Zeit das dunkle Chlorhydrat aus, das durch Wasser wieder zersetzt wird. Der Körper ist also schwach basisch. Mit salpetriger Säure liefert er eine intensiv blaue Färbung und nach einiger Zeit fällt ein brauner Körper aus. — Amidoorcin liefert bei der Oxydation unter ähnlichen Bedingungen, je nachdem man mehr oder weniger Alkali anwendet, Gemische von Farbstoffen, mit deren genauerer Untersuchung der Autor noch beschäftigt ist. *Ldt.*

Ch. Gassmann. Sur la transformation de l'eugenol en isoeugenol [1]). — Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird

[1]) Compt. rend. **124**, 38—40.

Eugenol in Isoeugenol übergeführt. Die Reaction stellt man sich so vor, dafs sich zuerst die Elemente des Wassers anlagern in α- und β-Stellung, um dann wieder in β- und γ-Stellung eliminirt zu werden. Bei Anwendung von Alkoholaten müfste sich in der gleichen Weise ein Alkoholmolekül anlagern und wieder abspalten. Dies geschieht auch in der That weniger glatt mit den niedrigen Alkoholaten, wohl aber mit Natriumamylalkoholat bei 20stündigem Kochen. Das Safrol lagert sich unter gleicher Behandlung in Isosafrol um. *Ldt.*

Pren. Préparation de la vanilline. Franz. Pat. Nr. 255496 [1]). — Man mischt zwei Lösungen von 1 Mol. Eugenol oder Acetylisoeugenol und 2 Mol. Chromylchlorid in der fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff, erwärmt auf 40°, läfst über Nacht stehen und trocknet dann den entstandenen Niederschlag bei 50°. Dann wäscht man ihn gut mit Wasser aus und verseift ihn mit Alkali. Zur weiteren Reinigung kann man noch die Bisulfitverbindung darstellen. *Ldt.*

E. Wagner. Oxydation aromatischer Verbindungen mit Allenyl- und Propenylseitenketten [2]). — Die aromatischen ungesättigten Verbindungen liefern, wie diejenigen der Fettreihe, bei Behandlung mit Permanganat zuerst Glycole, wie schon gefunden wurde [3]). Die Untersuchungen hierüber wurden weiter ausgedehnt auf Anetol, Safrol, Isosafrol, Methyleugenol, Methylisoeugenol, deren Resultate in weiteren Abhandlungen mitgetheilt werden und die die Lösungen folgender Fragen herbeiführen sollen: 1. Entstehen aus den genannten Verbindungen intermediär Glycole, sowohl bei Oxydation mit neutralem Permanganat, als auch bei Gegenwart von Alkali oder Essigsäure? 2. Liefern diese Glycole dieselben Oxydationsproducte, welche bei energischerer Oxydation direct entstehen? 3. Welche Versuchsbedingungen sind für die Bildung der charakteristischen Reactionsproducte und welche für den quantitativen Verlauf der Reactionen mafsgebend? — Für die Isomerisirung der ungesättigten Körper hat es sich als das Beste herausgestellt, gepulvertes Aetzkali statt alkoholisches zu benutzen; durch einstündiges Kochen am Rückflufskühler konnte so Safrol vollständig in Isosafrol übergeführt werden. *Ldt.*

Makacy Kolokoloff. Oxydation des Methylisoeugenols [4]). — Während Ciamician und Silber [5]) bei der Oxydation des Methyl-

[1]) Monit. scientif. [4] **11**, II, 3—4. — [2]) Chem. Centr. **68**, I, 914—915; J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 16—23. — [3]) Ber. **21**, 3355. — [4]) Chem. Centr. **68**, I, 915—916; J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 23—29. — [5]) Ann. Chem. **182**, 286.

isoeugenols mit Chromsäure und Essigsäure Methylvanillin und Acetaldehyd, mit Permanganat dagegen Veratrylcarbonsäure erhalten hatten, hat Verfasser bei sehr langsamer und unter steter innerer und äufserer Eiskühlung ausgeführter Oxydation mit wässerigem Permanganat aufser Acetaldehyd, Essigsäure, Methylvanillin und Veratrumsäure zwei Verbindungen erhalten, die erste sechsseitige Tafeln vom Schmelzp. 123°, die zweite vierseitige Tafeln vom Schmelzp. 88 bis 88¼°. Beide erwiesen sich als stereoisomere *Methylisoeugenolglycole*. Letztere, die β-Form, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich in Benzol, schwer in Aether. Sein Essigester besitzt die Dichte 1,159 bei 17° und den Siedep. 208 bis 209° bei 14 mm Druck und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Die α-Modification ist die schwerer lösliche. Ihr Essigester ist mit dem des β-Körpers identisch. Bei der Verseifung entsteht nur die α-Form, so dafs man auf diese Weise den β-Körper in den α-Körper umlagern kann. Von den Structurmöglichkeiten kommt nur I. $-CHOH.CHOH.CH_3$ und II. $-COH<\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}$ in Betracht. Da durch Oxydation mit 5 proc. Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur aus beiden Formen Acetaldehyd, Essigsäure, Methylvanillin und Veratrumsäure entsteht, so sind die beiden Formen also structuridentisch und zwar besitzen sie die Constitution I. Da sie optisch inactiv sind, so stellen die beiden Stereoisomeren die racemischen Formen dar. Ihre Activirung durch Gährung gelang jedoch nicht. Diese Glycole zeigen grofse Analogie mit den Hydrobenzoinen von Zincke[1]). Die vermutheten zugehörigen stereoisomeren Methyleugenole durch fractionirte Destillation zu trennen, gelang nicht. Es ist anzunehmen, dafs der Kohlenwasserstoff einheitlich ist und die Stereoisomerie erst bei der Oxydation entsteht. Bei der Oxydation des Methyleugenols mit Permanganat hatten Ciamician und Silber Veratrylsäure gefunden. Verfasser führte eine Reihe Oxydationen mit Permanganat unter folgenden Bedingungen aus: 1. Methyleugenol in 500 ccm Wasser + 24 g Permanganat in 1200 ccm bei 0°; 2. dasselbe bei 100°; 3. dasselbe bei Gegenwart von 10 g Kali bei 0°; 4. dasselbe bei 100°; 5. dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit 30 g Kali. Veratrylsäure wurde in den beiden ersten Fällen nicht gefunden, dagegen Veratrumsäure, Essigsäure und Acetaldehyd. Bei 3. und 4. entstand Veratrum- und Veratrylsäure, bei 5. aufserdem noch Essigsäure und Ameisensäure. Dieselben

[1]) Ber. **23**, 1164.

Producte wurden bei Oxydation der Glycole erhalten. Es hat sich demnach ergeben, dafs sich zuerst die beiden Glycole bilden und dafs die weitere Oxydation entweder nach a), b) oder c) verläuft [R=$(CH_3O)_2C_6H_3$–]:

a) $\begin{matrix} R.CHOH \\ | \\ CH_3{-}CHOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R.CO \\ | \\ CH_3{-}CHOH \end{matrix} \rightarrow \frac{R.COOH}{CH_3.COOH}$,

b) $\begin{matrix} R.CHOH.CHOH \\ \diagdown \quad | \\ \quad CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R.CO.CO \\ | \\ COOH \end{matrix} \rightarrow \frac{R.CO.COOH}{H.COOH}$,

unter der Annahme, dafs Alkali eine der Benzilsäure ähnliche Umlagerung bewirkt:

c) $\begin{matrix} R.C.(OH)_2 \\ | \\ CH_3{-}CO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R.COH.CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R.CO.CH_3 \\ | \\ H.COOH \end{matrix} \rightarrow R.CO.COOH.$

Ldt.

F. J. Pond and F. T. Beers. Derivatives of eugenol[1]). — Aus dem Kaliumsalz des *Eugenols*[2]) und Benzylchlorid wurde das *Benzyleugenol*,

$$C_6H_3\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_2{-}C_6H_5 \\ CH_2{-}CH{=}CH_2 \end{cases},$$

dargestellt. Es ist ein dunkles Oel, das schwerer als Wasser ist und unter Zersetzung bei 235° siedet. Auch bei der Destillation im Vacuum wird es zersetzt. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wurde das Benzyleugenol in das *Isobenzyleugenol*,

$$C_6H_3\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_2{-}C_6H_5 \\ CH{=}CH{-}CH_3 \end{cases},$$

übergeführt, welches lange, feine Nadeln vom Schmelzp. 48° bildet. In ätherischer Lösung unter Kühlung mit Brom versetzt, liefert es das *Isobenzyleugenoldibromid*,

$$C_6H_3\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_2C_6H_5 \\ CHBr{-}CHBr{-}CH_3 \end{cases},$$

in Form weifser Nadeln vom Schmelzp. 122°, die in Alkohol leicht, in Aether schwieriger löslich sind. Dieses Dibromid giebt beim Erwärmen mit Natriummethylat das *Keton*,

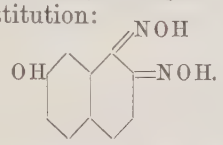
$$C_6H_3\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_2{-}C_6H_5 \\ CO{-}CH_2{-}CH_3 \end{cases}$$ [3]),

---

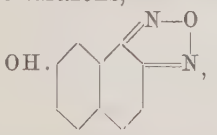
[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 825—831. — [2]) Ueber die Darstellung von Eugenolestern: Cahours, Ann. Chem. **46**, 220; **108**, 320; Wassermann, Ann. Chem. **179**, 375; JB. f. 1879, S. 520; f. 1887, S. 2303; f. 1888, S. 2389; f. 1889, S. 2124; f. 1890, S. 796; f. 1891, S. 1391. — [3]) Ueber analoge Ketone aus Aethyleugenol u. s. w. vgl. Wallach und Pond, Ber. **28**, 2714.

welches in kleinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 93° krystallisirt. Sein *Oxim* bildet ebenfalls schöne, weifse Nadeln, welche bei 118,5° schmelzen. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Oxim unter Rückbildung des Ketons. Durch concentrirte Schwefelsäure wird aus dem Keton *Propionsäure* abgespalten. *Se.*

R. Nietzki und Th. Knapp. Ueber einige Derivate des Dioxynaphtalins [1]). — Behandelt man das 2-7-Dioxynaphtalin mit salpetriger Säure, so tritt eine Nitrosogruppe ein und das erhaltene Product zeigt, wie alle o-Chinonoxime, Beizenfärbung. Kocht man das Monoxim in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin, so erhält man leicht das Dioxim, das aus verdünnter Essigsäure in hell orangefarbigen Nädelchen vom Schmelzp. 195° krystallisirt. Constitution:



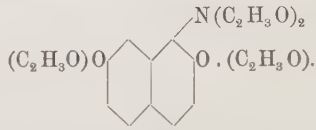
In concentrirter kalter Kalilauge löst sich das *β-Naphtoldioxim* mit braunrother Farbe, in der Wärme scheidet sich jedoch das Kaliumsalz des β-Naphtolfurazons,



aus. Das Furazon krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 213 bis 214°. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird das *Acetylderivat* erhalten. Seideglänzende Nadeln, Schmelzp. 137°. Schlämmt man das Dioxim in der fünffachen Menge Eisessig auf und erwärmt nach dem Zusatz gleicher Mengen Salpetersäure ($d = 1{,}4$) bis zum Aufhören rother Dämpfe, so erhält man ein *Trinitroderivat*. Das Reactionsproduct wird auf Eis gegossen und in das schwer lösliche Kaliumsalz verwandelt. Das in orangegelben Blättchen krystallisirende Salz explodirt mit grofser Heftigkeit bei 260°. Die freie Säure bildet glänzende, rhombische, gelbe Krystalle, die bei 208° schmelzen und bei höherer Temperatur verpuffen. Das *Dinitrosotrinitro-β-naphtol* geht durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl in den hellgelbe Nadeln bildenden Aethyläther vom Schmelzp. 167° über. Der Aether ist alkaliunlöslich und wird est beim Erhitzen verseift, was beides für die Dinitrosoformel stimmt. In der Kälte entsteht neben dem Trinitro-

[1]) Ber. 30, 1119—1124.

product wesentlich ein Dinitroderivat, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kaliumsalze trennen lassen. Das freie Dinitrodinitroso-β-naphtol bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 196°. Acetyl-β-naphtolfurazon giebt ebenfalls eine *Trinitroverbindung* unter Abspaltung der Acetylgruppe. Aus Toluol werden toluolhaltige orangefarbige Nadeln, die beim Trocknen verwittern und ein sehr gut krystallisirendes schwer lösliches Baryumsalz geben, erhalten. Das durch Reduction des Monoxims erhaltene Amidodioxynaphtalin vermag beide Wasserstoffatome des Stickstoffs gegen Acetyl auszutauschen. Zunächst entsteht mit Acetanhydrid und Natriumacetat die Triacetylverbindung vom Schmelzp. 185°, die dann durch weiteres Kochen mit Acetanhydrid in *Tetraacetyldioxyamidonaphtalin* übergeht:



Das von Clausius nicht krystallisirt erhaltene Oxynaphtochinon 1:2:7 bildet kleine braune Nadeln vom Schmelzp. 194° und geht mit Hydroxylamin wieder in das Dioxim über. Durch vorsichtige Reduction des Dioxims mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde *Diamido-β-naphtol* erhalten, dessen Triacetylverbindung bei 244 bis 245° schmilzt. *Mr.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Herstellung einer Sulfosäure des Naphtoresorcins. D. R.-P. Nr. 90878 [1]). — 1 Thl. Gelbsäure oder ein saures Salz derselben wird in einem Druckkessel mit 5 Thln. 5 proc. Schwefelsäure (oder einer anderen verdünnten Mineralsäure) 4 Stunden lang auf 210° erhitzt. Die Reactionsmasse wird dann mit Kalk behandelt, das lösliche Kalksalz in das Natronsalz übergeführt und dessen Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure eingedampft; nach einiger Zeit ist die Masse mit feinen Nadeln des sauren Natriumsalzes der *Naphtoresorcinmonosulfosäure* erfüllt. Die neue Säure und ihre Salze sind sehr leicht in Wasser löslich; die neutralen Salze zeigen in wässeriger Lösung eine gelbe Farbe mit intensiv grüner Fluorescenz. *Sd.*

F. Hoffmann-La Roche u. Co. Verfahren zur Darstellung von Wismuthoxyjodidpyrogallat. D. R.-P. Nr. 94287 [2]). — Das

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 165; Patentbl. **18**, 152. — [2]) Patentbl. **18**, 751.

Wismuthoxyjodidpyrogallat entsteht durch längeres Digeriren molekularer Mengen von Wismuthoxyjodid und Pyrogallol oder durch Fällen einer Lösung von Jodsalzen und Pyrogallol mit einer essigsauren Lösung von Wismuthnitrat als ein feines, amorphes, gelbrothes Pulver, das von den üblichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird, licht- und luftbeständig ist und hervorragende antiseptische Eigenschaften besitzt. *Se.*

H. Moeller. Ueber das Vorkommen von Phloroglucin in den Pflanzen [1]). — Die zum Nachweis des Phloroglucins in den Pflanzen angewendeten Reagentien Weselsky's (zinnoberrother Niederschlag beim Zusammentreffen von Phloroglucin mit salpetersaurem Anilin oder Toluidin und geringen Mengen von salpetrigsaurem Kali) und Lindt's (Bildung des schön roth gefärbten Phloroglucinvanilleïns durch Einwirkung von wenig Vanillin und Salzsäure auf Phloroglucin) sind keine ausschliefslichen Reagentien auf Phloroglucin. Sie reagiren auch mit Gerbstoffen, und letztere anstatt Phloroglucin veranlassen das Eintreten der Färbung in den Pflanzentheilen und die Fällung in den Pflanzenauszügen. Das Vorkommen von Phloroglucin ist in den Pflanzen bisher nicht nachgewiesen, auch ist Phloroglucin als solches aus Pflanzen oder Pflanzenstoffen nicht dargestellt worden und ist daher dasselbe aus der Reihe der Pflanzenstoffe zu streichen. *Hf.*

E. Flesch. Ueber eine neue Synthese des Phloroglucins [2]). — Käufliches symmetrisches Trinitrobenzol wird nach der Methode von Hepp [3]) in die Anilindoppelverbindung übergeführt und aus dieser mittelst Salzsäure das reine *Trinitrobenzol* vom Schmelzp. 121° abgeschieden. Aus dem Trinitrobenzol wird nach Heintzel [4]) durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure *salzsaures Triamidobenzol* gewonnen. Das symmetrische salzsaure Triamidobenzol (50 g) spaltet bei achtstündigem Kochen mit Wasser (2 bis 5 Liter) im Wasserstoffstrome, nach der Gleichung $C_6H_3(NH_2)_3 + 3\,HCl + 3\,H_2O = 3\,NH_4Cl + C_6H_3(OH)_3$, Salmiak ab und bildet *Phloroglucin.* Die Ausbeute an dieser Verbindung ist eine sehr gute (79 bis 90 Proc.), das erhaltene Product ist sehr rein. Das Ausgangsproduct zur Gewinnung des Phloroglucins läfst sich in sehr einfacher Weise auch aus Pikrinsäure erhalten, die zunächst nach der Methode von Clemm [5]) in Pikrylchlorid übergeführt wird. Aus dem Pikrylchlorid läfst sich durch Behandlung mit

---

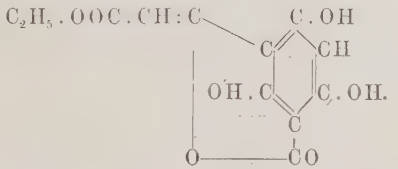
[1]) Ber. Deutsch. pharm. Ges. 7, 344—352. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 755—763. — [3]) JB. f. 1882, S. 455. — [4]) JB. f. 1867, S. 623. — [5]) JB. f. 1870, S. 522 (Trinitrochlorbenzol).

Zinn und Salzsäure, nach der Gleichung $2\,C_6H_2(NO_2)_3Cl + 15\,Sn + 34\,HCl = 15\,SnCl_2 + 2\,[C_6H_3(NH_2)_3 + 3\,HCl] + 12\,H_2O$, salzsaures Triamidobenzol gewinnen. Als Nebenproduct bildet sich in geringer Menge *Triamidophenol*. Wird salzsaures Triamidobenzol mit der 5- bis 8fachen Menge Essigsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung erhitzt und das Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirt, so hinterbleibt ein hellgelb gefärbtes, zähflüssiges Product, aus dem sich *Triacetyltriamidobenzol*, $C_6H_3(NHC_2H_3O)_3$, — weifse, schwach glänzende, rhombische, in kaltem Wasser kaum, in heifsem leicht lösliche Blättchen vom Schmelzp. 208° — darstellen läfst. Die weitere Einführung von Acetylresten in das Triamidobenzol erwies sich als unausführbar. *Se.*

David Smiles Jerdan. A new synthesis of phloroglucinol [1]). — *Acetondicarbonsäure-Diäthyläther* (20 g) wurde in trockenem Benzol (100 g) gelöst und mit fein vertheiltem Natrium (3,5 g) versetzt. Die Lösung wird am Rückflufskühler gekocht, bis die Menge der hierbei ausgeschiedenen gelben gummiähnlichen Masse nicht mehr zunimmt. Hierauf wird mit Wasser (300 g) tüchtig durchgeschüttelt, die wässerige Lösung abgeschieden und mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt. Der entstehende Niederschlag wird mit Wasser und schliefslich mit etwas Aether gewaschen, bei 100° getrocknet und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält entweder kleine, glänzende Blättchen oder sternförmige Aggregate vom Schmelzp. 188°. Beide Modificationen sind unbeständig und gehen bei Berührung mit der Mutterlauge rasch in ein kryptokrystallinisches Pulver über. Der so erhaltene Körper ist ein *Lacton* von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_7$. Er besitzt einen sehr bitteren Geschmack, reagirt gegen Lackmus sauer, löst sich in Sodalösung unter Aufbrausen und wird durch Säure aus dieser Lösung wieder gefällt. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tief purpurrothe Färbung. Bei 5stündigem Kochen des Lactons mit salzsäurehaltigem Methylalkohol entsteht der *Methyläther* der entsprechenden Säure $C_{11}H_{10}O_5(OH)(COOCH_3)$ [2]) in Form von nahezu weifsen, prismatischen, bei 128 bis 130° schmelzenden Krystallen. Der analog dargestellte *Aethyläther* schmilzt bei 90°. In Chloroformlösung mit Brom behandelt, giebt das Lacton ein *Dibromid*, $C_{12}H_8O_7Br_2$, kurze, feine Nadeln, welche, rasch erhitzt, bei 220° unter Zersetzung schmelzen, bei langsamem

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 1106—1114. — [2]) Im Original steht, wohl in Folge eines Druckfehlers, die Formel $C_{12}H_{10}O_5(OH)(COOCH_3)$, auf welche die Analyse nicht stimmen würde.

Erhitzen aber schon bei 208° sich zersetzen. Der Methyläther liefert mit Brom ein *Dibromid*, $C_{11}H_8Br_2O_5(OH)(COOCH_3)$, in weifsen, mikroskopischen Krystallen vom Schmelzp. 139 bis 140° und aufserdem unter Abspaltung von Methylalkohol das Dibromid, $C_{12}H_8O_7Br_2$. Beide Bromide können durch heifses Ligroin, in welchem das erstere löslich ist, getrennt werden. Das *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{10}O_6:N.NHC_6H_5$, bildet schöne Nadeln vom Schmelzp. 243°. Beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser am Rückflufskühler spaltet das Lacton genau 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Aethylalkohol ab. Nach dem Abdestilliren des letzteren wird die Lösung filtrirt, der zurückbleibende Niederschlag in Salzsäure gelöst, eingedampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Der Verdunstungsrückstand ist *Malonsäure*. Das Filtrat wird durch Einleiten von Kohlensäure vom Baryt befreit, filtrirt, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterläfst beim Verdunsten *Phloroglucin (symmetrisches Trihydroxybenzol)*. Diesem Verhalten bei der Hydrolyse entspricht folgende Formel des Lactons:

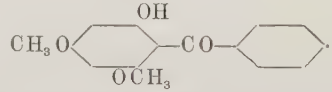


Se.

J. Pollak. Einiges über die Aether des Phloroglucins und eine Synthese des Hydrocotoins [1]). — Entsprechend den von Weidel und Pollak [2]) bei der Aethylirung des Phloroglucins gesammelten Erfahrungen wurde der *Phloroglucin-Dimethyläther*, $C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$, dargestellt. Derselbe destillirt unter 17 mm Druck bei 172 bis 175°, das Destillat erstarrt bald zu einer strahlig krystallinischen Masse. Der Dimethyläther ist in Wasser etwas, in kaltem Ligroin fast nicht löslich, von den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln wird er leicht aufgenommen. Ligroin fällt den Phloroglucin-Dimethyläther aus seiner Lösung in wenig Benzol in kleinen, fast ganz farblosen Krystallen vom Schmelzp. 36 bis 38°. Durch Einwirkung von Methyljodid und Kali wird dieser Dimethyläther in den von Will [3]) bereits dargestellten *Phloroglucin-Trimethyläther* übergeführt. Das Dimethylphloroglucin dient zur Synthese des Hydrocotoins. Zu diesem Zwecke wird

[1]) Monatsh. Chem. **18**, 736—748. — [2]) Nachstehendes Referat. — [3]) JB. f. 1888, S. 1456.

es in Kalilauge gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Das entstehende *Benzoyldimethylphloroglucin* (*Benzoylphloroglucin-Dimethyläther*), $C_6H_3(OCOC_6H_5)(OCH_3)_2$, das aus Ligroin in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 41 bis 43° krystallisirt, wird in Benzol gelöst und mit Benzoylchlorid und Chlorzink bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung erhitzt[1]). Aus dem nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibenden Reactionsproducte läfst sich nach einem ziemlich umständlichen Verfahren *Benzoylhydrocotoin*, $C_6H_5.CO.C_6H_2(O.COC_6H_5)(OCH_3)_2$, feine, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 117 bis 118°, gewinnen. Dieses Benzoylderivat wird mit alkoholischem Kali erhitzt, die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das *Hydrocotoin*, $C_6H_5COC_6H_2(OH)(OCH_3)_2$[2]), in langen, strohgelben Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 93 bis 95° schmelzen. Beim Kochen von Hydrocotoin mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht neben einem bereits von Jobst und Hesse[3]) beschriebenen Acetylderivat der Dimethyläther des *m-Dioxy-β-phenylcumarins*, $C_{15}H_8O_2(OCH_3)_2$, in feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 166 bis 167°. Es kommt somit dem Hydrocotoin folgende Constitutionsformel zu:



Der *Phloroglucin-Monoäthyläther*[4]) siedet unter 30 mm Druck unzersetzt bei 220 bis 221°. Das Destillat wird bald fest und scheidet sich aus Wasser in charakteristischen Krystallnadeln ab. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Monoäthyläthers geht derselbe fast quantitativ in den Phloroglucin-Diäthyläther über. Durch Einwirkung von Aethyljodid und Kali auf den Monoäthyläther entsteht nicht der Triäthyläther, sondern ein Gemisch der Pseudoäther. Ein Oxim liefs sich aus dem Monoäthyläther nicht darstellen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht der Phloroglucin-Monoäthyläther in *Diacetylmonoäthylphloroglucin*, $C_6H_3(OC_2H_5)(OCOCH_3)_2$, über. Dieses Diacetat destillirt unter 30 mm Druck unzersetzt bei 194 bis 196°, das Destillat erstarrt bald zu einer weifsen, krystallinischen, in

[1]) Vgl. Ber. **27**, 1497; Ciamician und Silber, Synthese des Methylhydrocotoins. — [2]) JB. f. 1877, S. 941; f. 1879, S. 924 f.; f. 1891, S. 2215. — [3]) In der JB. f. 1879, S. 924 f., erwähnten Abhandl. — [4]) Vgl. nachstehendes Referat (Weidel u. Pollak).

den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Masse. Aus Ligroin krystallisirt es in kleinen, farblosen Krystallblättchen vom Schmelzp. 40 bis 42°. Das *Dibenzoylmonoäthylphloroglucin*, $C_6H_2(OC_2H_5)(O.COC_6H_5)_2$, entsteht beim Schütteln von in Kalilauge gelöstem Phloroglucin-Monoäthyläther mit Benzoylchlorid, es krystallisirt aus Ligroin in fast farblosen, bei 75 bis 77° schmelzenden Blättchen. *Se.*

H. Weidel und J. Pollak. Nitrosoproducte des Phloroglucindiäthyläthers [1]). — Die Moldauer'sche Vorschrift [2]) zur Darstellung des *Phloroglucindiäthyläthers* wurde verbessert und derselbe in guter Ausbeute in Form von grofsen, glasglänzenden Krystallen erhalten, welche dem tetragonalen System angehören und von v. Lang gemessen wurden. Der Schmelzpunkt des *Phloroglucindiäthyläthers* liegt nicht bei 75°, sondern bei 88 bis 89°. Als Nebenproducte wurden *Diresorcin* [3]), von welchem das käufliche Phloroglucin bis zu 30 Proc. enthält, sowie *Phloroglucinmonoäthyläthan*, $C_6H_3(OH)_2OC_2H_5 - 2H_2O$, erhalten. Letzteres krystallisirt aus Wasser in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 72 bis 73° und enthält 2 Mol. Krystallwasser. Auch das von Moldauer angewendete Nitrosirungsverfahren wurde etwas abgeändert und dadurch bessere Ausbeuten und reinere Verbindungen erzielt. Der von Moldauer als *α-Diäthoxychinonoxim* bezeichnete Körper wurde in alkoholischer Lösung mit salzsäurehaltigem Zinnchlorür reducirt und hierbei *3-5-Diäthoxy-2-amidophenolchlorhydrat*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2OH.NH_2.HCl$, erhalten, das aus salzsäurehaltigem Wasser in feinen, schwach seideglänzenden, verfilzten Nadeln krystallisirt, welche an der Luft bald rosenroth und schliefslich braun werden. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tief kirschrothe Färbung. Beim Erhitzen tritt ohne Schmelzen oberhalb 130° Zersetzung ein. Die Substanz enthält kein Krystallwasser. Das *3-5-Diäthoxy-2-amidophenol* konnte seiner leichten Zersetzlichkeit wegen nicht isolirt werden. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Chlorhydrat ein *Triacetylderivat*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2O.CO.CH_3N(COCH_3)_2$, welches sich aus Ligroin in kleinen, zu Drusen verwachsenen Krystallnadeln vom Schmelzp. 110 bis 112° abscheidet. Mit Harnstoff liefert das Chlorhydrat unter Ammoniakabspaltung *3-5-Diäthoxy-carbonyl-2-amidophenol*, $C_7H_3NO_2(OC_2H_5)_2$, in prächtigen, glänzenden Krystallnadeln, die in Wasser nahezu unlöslich sind, von siedendem Alkohol, Benzol und Essigäther aber leicht auf-

[1]) Monatsh. Chem. **18**, 347—378. — [2]) Daselbst **17**, 462. — [3]) JB. f. 1890, S. 1210, siehe daselbst auch ältere Citate über Diresorcin.

genommen werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 192 bis 195°, beim Erhitzen über 250° scheint sie ohne Zersetzung flüchtig zu sein. Das Moldauer'sche *β-Diäthoxychinonoxim* ergab bei der Reduction mit Zinnchlorür *3-5-Diäthoxy-4-amidophenolchlorhydrat*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2OH.NH_2.HCl + H_2O$, in langen, farblosen, lebhaft glänzenden, anscheinend monoklinen Krystallnadeln, welche sich bei etwa 140° zersetzen und in Wasser leicht löslich sind. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Das freie *3-5-Diäthoxy-4-amidophenol* läfst sich ebenfalls nicht darstellen. Mit Essigsäureanhydrid giebt das Chlorhydrat ein *Triacetylderivat*, welches farblose, lebhaft glänzende Krystallnadeln vom Schmelzp. 81 bis 83° bildet und im Vacuum ohne Zersetzung flüchtig ist. Mit Harnstoff erwärmt, liefert das Chlorhydrat *2-6-Diäthoxy-4-oxyphenylharnstoff*, $C_7H_6O_2N_2(OC_2H_5)_2$, welcher sich aus siedendem, essigsäurehaltigem Wasser in kleinen, glasglänzenden, prismatischen Krystallnadeln von schwach gelblicher Farbe und dem Schmelzp. 199,5 bis 201° abscheidet. Ferner wurde das *α-Diäthoxychinonmonoxim* mit Jodäthyl[1]) behandelt und dabei *3-5-Diäthoxyorthochinon-2-monoximäthyläther* und *Aethylpyriphloron-Diäthyläther* gewonnen. Erstere Verbindung bildet nicht selten grofse, trikline Krystalltafeln, welche von v. Lang krystallographisch untersucht wurden und bei 92°[2]) schmolzen. Bei der Reduction mit Zinnchlorür entstand aus denselben unter Alkoholabspaltung das oben beschriebene *3-5-Diäthoxy-2-amidophenolchlorhydrat*, ebenso entstand aus *3-5-Diäthoxyparachinon-4-monoximäthyläther* (aus *β-Diäthoxychinonmonoxim* und Jodäthyl) das oben beschriebene 3-5-Diäthoxy-4-amidophenolchlorhydrat. Dadurch ist erwiesen, dafs *α-* und *β*-Diäthoxychinonmonoxim wirklich Isonitrosoverbindungen und dafs sie als *3-5-Diäthoxyorthochinon-2-monoxim*, bezw. als *3-5-Diäthoxyparachinon-4-monoxim* aufzufassen sind. Um die Constitution des *Aethylpyriphloron-Diäthyläthers*, dessen Schmelzpunkt zu 58 bis 59° gefunden wurde, aufzuklären, wurde derselbe mit Natriumamalgam reducirt. Hierbei entsteht das *Monoacetylderivat* des *3-5-Diäthoxy-2-amidophenols*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2.OH.NHCOCH_3$, welches ein Aggregat von lockeren, feinen, schwach seideglänzenden, haarförmigen Nadeln vom Schmelzp. 122,5 bis 123,5° bildet, das in Benzol und Alkohol leicht, in Aether und Ligroin schwieriger, in siedendem Wasser nur wenig löslich ist.

[1]) Vgl. Moldauer, Monatsh. Chem. **17**, 462. — [2]) Moldauer giebt 106° an.

Mit Essigsäureanhydrid liefert es das oben beschriebene *Triacetylderivat des 3-5-Diäthoxy-2-amidophenols* vom Schmelzp. 110 bis 112°. Mit verdünnter Salzsäure gekocht, giebt der Aethylpyriphloron-Diäthyläther unter Abspaltung von Essigsäure *3-5-Diäthoxy-2-amidophenolchlorhydrat* (s. o.). Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird aufser Essigsäure auch noch eine Aethylgruppe abgespalten. Es entsteht die *Verbindung* $C_6H_2(OC_2H_5)(OH)_2NH_2.HCl + H_2O$. Der Aethylpyriphloron-Diäthyläther ist somit aufzufassen als *3-5-Diäthoxyäthenyl-2-amidophenol.* Mit Phosphorpentachlorid giebt derselbe ein *Derivat* von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}NClO_4$, das in schwach seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 82 bis 85° krystallisirt. Die Constitution dieses Körpers ist noch nicht vollständig aufgeklärt. *Se.*

C. Liebermann u. J. Flatau. Ueber Cörulignonfarbstoffe[1]). — Erhitzt man primäre aromatische Basen der Benzolreihe mit *Cörulignon* kurze Zeit, so entstehen prächtige blaue Farbstoffe, die wahrscheinlich alle dieselbe Grundgruppirung haben und nur dem jedesmal vorhandenen Substituenten entsprechend variiren. Secundäre und tertiäre Basen zeigen diese Farbstoffbildung nicht (bei Benzylanilin tritt nach längerer Zeit Spaltung ein und es bildet sich der auch mittelst Anilin entstehende Farbstoff). Die Bildung der Farbstoffe geht nach folgender Gleichung vor sich: $C_{16}H_{16}O_6 + 2NH_2X = 2CH_3OH + C_{14}H_{12}O_4(NX)_2$. Die Farbstoffe fallen als besondere Species unter die Gruppe der *Chinonanilide.* Der einfachste Repräsentant dieser Farbstoffe, das *Dianilidodimethoxydiphenylchinon*, wurde *Lignonblau* genannt. Dieses Lignonblau, aus Cörulignon und Anilin erhalten, krystallisirt aus Chloroform in kantharidenglänzenden, Krystallchloroform enthaltenden Nadeln. Bei 110° werden die Krystalle chloroformfrei und der Metallglanz verschwindet. Das *p-Dimethyllignonblau*, $C_{14}H_{12}O_4(NC_6H_4CH_3)_2$, wird aus Cörulignon und p-Toluidin erhalten. Es krystallisirt aus Chloroform in metallisch glänzenden Nadeln, deren blaue Chloroformlösung zwei Spectralstreifen seitlich der *D*-Linie zeigt. Die alkoholische Lösung bleibt auf Zusatz eines Tropfens alkoholischen Kalis blau. In alkoholischer Salzsäure löst sich der Farbstoff mit grünblauer Farbe; die Lösung entfärbt sich allmählich unter Bildung einer Leukosubstanz, die durch Eisenchlorid wieder in den Farbstoff übergeführt wird. Längere Berührung mit alkoholischer Salzsäure zersetzt die Substanz. Mit Salzsäure im Rohre erhitzt, liefert der Farbstoff meist

[1]) Ber. **30**, 234—242.

Kohle und wenig einer an Hexaoxydiphenyl erinnernden Verbindung. *Hexamethyllignonblau*, $C_{14}H_{12}O_4(NC_6H_2[CH_3]_3)_2$, mittelst ψ-Cumidin erhalten, krystallisirt in roth-metallglänzenden, leichter löslichen Nadeln. *p-Dibromlignonblau*, aus p-Bromanilin, ist sehr schwer löslich und wird aus Chloroform mit Alkohol gefällt. *m-Dichlorlignonblau* kann mittelst m-Chloranilin als etwas leichter lösliche Verbindung erhalten werden. *o-Dimethoxylignonblau*, $C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4OCH_3)_2$, aus o-Anisidin gewonnen, löst sich leicht in kaltem Eisessig, heifsem Benzol und besonders in Chloroform, schwer in heifsem Alkohol. In Aether ist es fast unlöslich. *Lignonblau-o-dicarbonsäure*, $C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4CO_2H)_2$, aus Anthranilsäure hergestellt, ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Das Natronsalz ist in Sodalösung unlöslich, in reinem Wasser jedoch löslich. Die *Lignonblau-m-dicarbonsäure* ist der vorigen Säure sehr ähnlich. Die blaue ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium keinen, mit Chlorbaryum einen blauen, mit Bleizucker einen röthlich violetten Niederschlag; letztere zwei Salze sind in Wasser mehr oder weniger leicht löslich. *Lignonblau-p-disulfosaures Natrium*, $C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4SO_3Na)_2$, aus sulfanilsaurem Natrium gewonnen, krystallisirt aus essigsaurer Lösung, ist hygroskopisch und schwer verbrennlich. Analoge Farbstoffe wurden aus o- und m-Toluidin, s-Xylidin, p-Chloranilin, p-Anisidin, p-Amidobenzoësäure, m-Anilinsulfosäure, Amidoacetanilid, m-Nitranilin (violett), o-Nitro-p-toluidin, p-Nitro-o-toluidin, Amidophenol, Amidothymol (roth), m- und p-Phenylendiamin, α- und β-Naphtylamin, Nitro-ψ-cumidin, Amidoazobenzol, Anilindisulfosäure u. a. erhalten. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Darstellung neuer Farbstoffe. Franz. Pat. Nr. 263391; D. R.-P. Nr. 94503[1]). — Man erhitzt *Cörulignon* (1 Mol.) mit einem primären aromatischen Amine oder dessen Substitutionsproducten (2 Mol.) entweder direct oder mit einem Verdünnungsmittel (Amylalkohol, Phenol, Toluol, Xylol u. s. w. oder Eisessig) auf 90 bis 120°. Die erhaltenen *Farbstoffe* sind theils in Wasser löslich, theils unlöslich, und werden entweder nach Art des Indigos gefärbt oder auf mit Chrom gebeizte Wolle gedruckt, oder endlich auf Wolle und Seide in schwach saurem Bade gefärbt. Die erzielten Nüancen sind blaue. *Sd.*

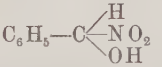
Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender stickstoffhaltiger Farb-

[1]) Chemikerzeit. **21**, 592; Patentbl. **18**, 836.

stoffe der Naphtalinreihe. D. R.-P. Nr. 94 395 [1]). Das α_1-β_1-α_3-α_4-Tetraoxynaphtalin (die Leukoverbindung des Naphtazarins) wird mit aromatischen Aminen oder deren Substitutionsproducten condensirt, wobei an Stelle der Hydroxylgruppen die Aminreste eintreten. Diese Condensationsproducte liefern bei der Oxydation Farbstoffe, welche durch Sulfurirung leicht in *blaue bis grünblaue Wollfarbstoffe* übergeführt werden können. *Sd.*

Alkohole.

J. B. Cohen and H. Th. Calvert. The action of nitrogen trioxyde and tetroxyde on alcohols. Part I [2]). — *Benzylalkohol* wurde mit einer Lösung von *Stickstofftrioxyd* in Chloroform versetzt. Die blaue Lösung färbt sich sofort hellbraun und trübt sich durch Ausscheidung von Wassertröpfchen. Nach mehrtägigem Stehen wird sie grün und riecht stark nach *Benzaldehyd*. Auch *Methyl-*, *Aethyl-*, *Propyl-*, *Amylalkohol-*, sowie *o-* und *p-Nitrobenzylalkohol* liefern, wenn auch in geringerer Ausbeute, mit Stickstofftrioxyd die entsprechenden *Aldehyde*. Läfst man statt Stickstofftrioxyd *Stickstofftetroxyd* [3]) in Chloroformlösung auf Benzylalkohol einwirken, so verläuft die Reaction in derselben Weise, aber viel rascher. Der Benzaldehyd ist ein Zersetzungsproduct des zunächst entstehenden *Phenylnitrocarbinols*, $C_7H_7NO_3$, dem wahrscheinlich die Formel



zukommt. Zur Darstellung dieses Nitrokörpers werden äquivalente Mengen Benzylalkohol und Stickstofftetroxyd in Chloroformlösung gemischt, die Mischung sofort auf Eis gegossen, mit 5 proc. Natronlauge genau neutralisirt, die abgeschiedene Chloroformlösung über Chlorcalcium entwässert, das Chloroform abdestillirt, der Rückstand noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann im Vacuum über Olivenöl stehen gelassen. Das hinterbleibende *Phenylnitrocarbinol* ist eine gelbe Flüssigkeit von süfslichem durchdringendem Geruch. Es zersetzt sich schon beim Stehen, rascher beim Erhitzen. Auf Zusatz von starker Salzsäure nimmt es eine tiefrothe Färbung an, die beim Erwärmen wieder verschwindet. Hierbei entweichen nitrose Dämpfe und es bildet sich quantitativ Benzaldehyd.

---

[1]) Patentbl. **18**, 819. — [2]) Chem. Soc. J. **71**, 1050—1057. — [3]) Die Verfasser geben eine bequeme Methode zur Darstellung von Stickstofftetroxyd an.

Bei der Reduction mit Aluminiumamalgam in alkoholischer salzsäurehaltiger Lösung entstehen *Benzylalkohol*, *Benzylamin* und Ammoniak, aber kein *Hydroxylamin*. Nach Ansicht der Verfasser entsteht bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzylalkohol zuerst *Nitrosobenzyliden*, $C_6H_5-CH=N_2O_4$, welches beim Stehen allmählich in Benzaldehyd und Stickstofftrioxyd zerfällt, mit Wasser dagegen Phenylnitrocarbinol und salpetrige Säure liefert. Die Isolirung der Nitrosoverbindung gelang allerdings nicht. *Se.*

J. B. Cohen and W. H. Harrison. The action of nitrogen tetroxyde on ortho- and para-nitrobenzylin alkohols [1]). — Beide Alkohole gaben bei dreitägigem Stehen mit einem geringen Ueberschufs von Stickstofftetroxyd in Chloroformlösung in nahezu theoretischer Ausbeute *o-Nitrobenzaldehyd* und *p-Nitrobenzaldehyd*. Mit Stickstofftrioxyd bilden beide Alkohole nur langsam und sehr wenig Nitrobenzaldehyd. *Se.*

Eduard Lutter. Zur Kenntnifs der m-Nitrobenzylverbindungen [2]). — Ausgehend vom m-Nitrobenzylchlorid bezw. m-Nitrobenzylalkohol hat der Verfasser eine Reihe von bisher nicht bekannten Verbindungen dargestellt. *m-Amidobenzylalkohol*, aus m-Nitrobenzylalkohol in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus Benzol in seideglänzenden, langen Tafeln vom Schmelzp. 97°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heifsem Wasser und Mineralsäuren, leicht in kaltem Wasser, weniger leicht in Aether, schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroin, zersetzt sich an der Luft unter Braunfärbung. Das *Monacetylderivat*, $C_7H_9NO.C_2H_3O$, krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 106 bis 107°, ist leicht in Alkohol und Säuren, schwer in Benzol und Aether, ziemlich leicht in Chloroform, sehr schwer in Ligroin löslich. Sein *Platindoppelsalz* krystallisirt in intensiv gelben, büschelförmig gruppirten, langen, dünnen Nadeln, die bei etwa 196° sich zu schwärzen beginnen. Das *Diacetylderivat*, $C_7H_7NO.(C_2H_3O)_2$, bildet aus Benzol und Ligroin kleine, weifse Nadeln vom Schmelzp. 67°, welche sehr leicht löslich sind in Benzol, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroin. — *m-Nitrobenzylrhodanid*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.S.CN$, bildet sich aus dem Chlorid und Rhodankalium, krystallisirt aus verdünntem, heifsem Alkohol in hellgelben, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 75 bis 76°, löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol, Methyl- und Amylalkohol, schwer in Petrol-

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 1057—1059. — [2]) Ber. **30**, 1065—1072.

äther, wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, verursacht, auf die Haut gebracht, Schmerzen. — Das Rhodanid geht bei achtstündigem Stehen seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure bei 0° unter Aufnahme von H_2O über in *Carbaminthiolsäure-m-nitrobenzylester*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.S.CO.NH_2$, gelblichweifse Krystalle aus Amylalkohol vom Schmelzp. 121,5°, sehr leicht löslich in Essigsäureanhydrid, Methyl- und Aethylalkohol, weniger leicht in Amylalkohol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. Der Ester giebt bei zweistündigem Kochen mit 20 proc. Salzsäure und nachfolgender Wasserdampfdestillation im Destillat ein fast farbloses Oel, das bei etwa 0° erstarrt zu langen, gelblichweifsen Nadeln, die bei 11 bis 12° schmelzen und, auf die Haut gebracht, heftiges Brennen verursachen. Dieser Körper ist *m-Nitrobenzylmercaptan*, $NO_2.C_6H_4\ CH_2.SH$, welches in essigsaurer Lösung mit Bleiacetat ein orangerothes Bleisalz giebt, in verdünntem Alkali sich löst und aus dieser Lösung durch Salmiak wieder ausgefällt wird. Das bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibende, nicht flüchtige Nebenproduct scheint ein Gemisch von Nitrobenzylmono- und -disulfid zu sein. *m-Nitrobenzyldisulfid*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2.S)_2$, entsteht aus dem Mercaptan durch Behandeln mit Jod in alkoholischer Lösung und bildet mikroskopische, gelblichweifse Nadeln vom Schmelzp. 103 bis 104°, ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Essigsäureanhydrid, schwer in Alkohol, Amylalkohol und Aether, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. — *m-Amidobenzylmercaptanhydrochlorid*, $HCl.NH_2.C_6H_4.CH_2.SH$, entsteht durch Reduction des Nitromercaptans oder des Disulfids mittelst Salzsäure und Zinnchlorür. Um die Oxydation zu dem Disulfid zu vermeiden, mufs seine Lösung im luftverdünnten Raume unter Durchleiten von Kohlensäure bei 50° abgedampft werden. Es bildet in Wasser leicht lösliche, in Salzsäure ziemlich lösliche weifse Krystalle von bitterem, brennendem Geschmack, welche bei 167° unter Zersetzung schmelzen. Durch Jodjodkaliumlösung wird es leicht in das *m-Amidobenzyldisulfidhydrochlorid*, $(HCl.NH_2.C_6H_4.CH_2.S)_2$, übergeführt, dünne, weifse Schuppen, wenig löslich in Wasser und Salzsäure, welche ohne zu schmelzen über 200° sich zersetzen. — *m-Nitrobenzylmethylsulfid*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.S.CH_3$, entsteht aus Nitrobenzylmercaptan in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriummethylat unter Hinzufügen von Methyljodid. Es bildet ein hellgelbes Oel, das bei Abkühlung zu centrisch angeordneten, langen weifsen Nadeln vom Schmelzp. 31° erstarrt, ist äufserst leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, leicht

in Alkohol und Petroleumäther und riecht nach Geranien, zersetzt sich bei der Destillation und wird von Zinkstaub und Essigsäure zu *salzsaurem m-Amidobenzylmethylsulfid*, $HCl.NH_2.C_6H_4.CH_2.S.CH_3$, reducirt; farblose Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Amylalkohol, sehr schwer in Benzol, Ligroin, Chloroform und Essigester. Die freie Base bildet ein fast farbloses Oel, welches selbst bei starker Abkühlung nicht erstarrt. — *m-Nitrobenzylsulfid*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2S$, entsteht in methylalkoholischer Lösung aus m-Nitrobenzylmercaptan und m-Nitrobenzylchlorid unter Hinzufügung der berechneten Menge von Natriummethylat. Bildet weifse, seideglänzende Blättchen vom Schmelzp. 109 bis 110° von nahezu denselben Löslichkeitsverhältnissen wie das m-Nitrobenzyldisulfid. *Hr.*

Heinrich Kippenberg. Ueber einige aromatische Amidoalkohole und deren Derivate[1]). — Die vom Verfasser dargestellten Alkohole wurden durch Reduction der entsprechenden Ketone dargestellt. I. *o-Amidoacetophenon*, dargestellt nach Baeyer's Vorschrift[2]), liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung das *o-Diamidoacetophenonpinakon*, $(NH_2.C_6H_4.C.CH_3.OH)_2$. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen, harten Prismen, Schmelzp. 169 bis 170°. II. *o-Amidophenyl-p-tolylketon.* p-Toluyl-o-benzoësäure[3]) wurde in benzolischer Lösung mit Phosphorpentachlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung erwärmt und darauf in die Lösung unter Kühlung Ammoniak eingeleitet[4]). Nach dem Abdestilliren des Benzols mit Wasserdampf wurde der röthlichgelbe Rückstand nach dem Erkalten abgesaugt, in wenig Alkohol gelöst und die mit Ammoniak versetzte Lösung in viel kochendes Wasser eingegossen und filtrirt. Wenn der Alkohol völlig verjagt ist, scheidet sich das Amid in weifsen Nadeln aus. Schmelzp. 175 bis 176°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Benzol, sehr schwer in Ligroin. Das Amid wurde nach der Hofmann'schen Methode mit Natriumhypobromit in das Amin, das *o-Amidophenyl-p-tolylketon*, übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden, goldgelben Blättchen vom Schmelzp. 96°. Von Salzen der Base wurden dargestellt: das *Chlorhydrat*, *Bromhydrat*, *Sulfat*, *Pikrat* und das *Platindoppelsalz*. Durch Reduction dieses Ketons mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung gelangt man zu dem *o-Amidophenyl-p-tolyl-*

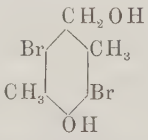
[1]) Ber. **30**, 1130; vgl. Ber. **29**, 1300. — [2]) Ber. **17**, 964; JB. f. 1884, S. 899. — [3]) Bull. soc. chim. [1] **35**, 505. — [4]) Vgl. Ann. Chem. **291**, 8.

carbinol, das weifse Nadeln, Schmelzp. 100 bis 101°, bildet und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Ligroin und Amylalkohol schwer löslich ist. Durch Erwärmen der Verbindung mit verdünnter Rhodanwasserstoffsäure auf dem Wasserbade entsteht das *4-p-Tolyltetrahydrothiochinazolin*. Aus Alkohol krystallisirt es in weifsen Nadeln, Schmelzp. 224°. In Wasser ist es fast unlöslich. Concentrirte Säuren lösen es auf, scheiden es auf Zusatz von Wasser aber wieder aus. Wenn man das Carbinol mit Harnstoff zusammen schmilzt und während einer Stunde bis gegen 185° erhitzt, so entsteht unter Wasser- und Ammoniakverlust eine braune Schmelze. Nach Extraction derselben mit kochendem Wasser wird der Rückstand in 96 proc. Alkohol gelöst. Aus der Lösung scheiden sich bei längerem Stehen mikroskopische Prismen ab, die bei 208 bis 209° schmelzen und das *4-p-Tolyltetrahydroketochinazolin* darstellen. Unter denselben Umständen liefert o-Amidophenyltolylketon das *4-p-Tolyldihydroketochinazolin*, das aus Alkohol in graugelblichen Prismen krystallisirt, Schmelzp. 286°. Der Körper zeigt, im Gegensatz zur Tetrahydroverbindung, stark basische Eigenschaften. Das Chlorhydrat löst sich in kalter Salzsäure schwer und giebt Niederschläge mit Pikrinsäure, Platinchlorid und Goldchlorid. Das Golddoppelsalz schmilzt bei 251 bis 252° unter lebhafter Zersetzung. III. *p-Amidobenzophenon*, nach Doebner[1]) dargestellt, geht bei der Reduction mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung in das *Carbinol* über, das aus Wasser in langen, weifsen Nadeln krystallisirt und bei 121° schmilzt. In verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure löst sich die Substanz zunächst klar auf, alsbald scheiden sich aber gefärbte Condensationsproducte aus. Verfasser vermuthet, dafs dieselben ein polymeres p-Amidobenzhydrolanhydrid darstellen. Gegen concentrirte Salzsäure verhält sich die Substanz in der Kälte etwas anders. Wenn man die concentrirte alkoholische Lösung der Base mit concentrirter Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein röthlichweifser Krystallbrei aus. Das Product löst sich in heifsem Wasser mit gelber Farbe auf, beim Erkalten verschwindet jedoch die Färbung, ohne dafs eine Ausscheidung zu bemerken ist. Beim Trocknen verändert es sich. Für einen zweiten Versuch zur Gewinnung des Chlorhydrates des Carbinols wurde die Base in absolutem Aether mit trockener Salzsäure behandelt. Das weifse, abgeschiedene Product veränderte sich ebenfalls bei Zutritt von feuchter Luft. Diese zer-

[1]) Ann. Chem. **210**, 267; Ber. **13**, 1011.

setzliche, bei 270 bis 273° schmelzende Substanz ist das *Chlorhydrat* des *Amidobenzhydrols*, weil sie bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in das aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirende, bei 145° schmelzende *p-Benzamidobenzhydrol* übergeht. Wenn in die salzsaure Lösung des Hydrols zunächst in der Kälte, dann bei Wasserbadtemperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, so entstehen nach einiger Zeit glänzende, gelbliche Blättchen. Die Verbindung löst sich in reinem Wasser leicht, in salzsäurehaltigem Wasser schwerer auf und stellt das *Chlorhydrat* des *αα-Diphenyldi-p-amidobenzylsulfids*, $S(CH.C_6H_5.C_6H_4.NH_2.HCl)_2 + H_2O$, dar. Schmelzp. 263° unter Zersetzung. Das Hydrol kann mit Dimethylanilin bei Anwesenheit von Zinkchlorid zu dem unsymmetrischen *Dimethyldi-p-amidotriphenylmethan*, $NH_2.C_6H_4.CH.C_6H_5.C_6H_4.N(CH_3)_2$, condensirt werden. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol nicht sehr leicht löslich, Schmelzp. 117 bis 118°. Pikrinsäure fällt aus der salzsauren Lösung der Base ein amorphes, grüngelbes *Pikrat*, $(C_{21}H_{22}N_2.2.C_6H_2N_3O_7)$. Ein krystallisirbarer Farbstoff konnte bei der Oxydation nicht erhalten werden. *Kb.*

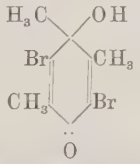
K. Auwers. Weiteres über die Constitution des Dibrompseudocumenolbromids und ähnlicher Verbindungen[1]). — In Fortführung seiner Untersuchungen über die Constitution des Dibrompseudocumenolbromids[2]), das in seinen Umwandlungsproducten mittelst Wasser oder Alkohol unzweifelhaft die Constitution als Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohol:



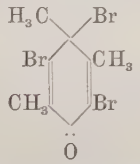
besitzt, ist Verfasser zu Resultaten gelangt, die auch die Zincke'sche Ketonformel des Tribromkörpers als nicht einwandsfrei erscheinen lassen. Man mufs nämlich das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe annehmen, da der Körper unter dem Einflufs von Essigsäureanhydrid ein Wasserstoffatom gegen den Acetylrest eintauscht und zu einem Monoacetat, $C_9H_5(C_2H_3O)Br_3O$, vom Schmelzp. 161° führt. Das charakteristische, leicht reagirende Bromatom ist in dieser Verbindung noch vorhanden, aber sehr viel träger geworden. So läfst sich die Verbindung in heifsem Alkohol ohne Schaden umkrystallisiren, die Bromabspaltung erfolgt erst nach sehr langem Kochen. Während das Tribromid leicht mit Natriumacetat das

[1]) Ber. 30, 744—752. — [2]) JB. f. 1896, S. 1163.

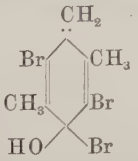
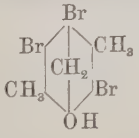
Acetat vom Schmelzp. 114° liefert, bedarf es zur Darstellung des entsprechenden Diacetats aus dem Acetat vom Schmelzp. 161° erst längeren Kochens. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 105 bis 106°. Da das gleiche Diacetat auch beim Kochen des Monoacetats vom Schmelzp. 114° mit Essigsäureanhydrid entsteht, so gelangt man vom Tribromid zum Diacetat sowohl, wenn man erst Essigsäureanhydrid und dann Natriumacetat einwirken läfst, als auch auf umgekehrtem Wege. Das Diacetat liefert unter dem Einflufs alkoholischen Kalis den Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohol, so dafs das Diacetat wohl als das Derivat dieses Alkohols zu betrachten ist. Aus der Zincke'schen Ketonformel läfst sich die Entstehung dieses Diacetats nur durch die Annahme einer längeren Reihe von Zwischenproducten erklären. Ein weiterer Grund für die Unwahrscheinlichkeit der Ketonformel für den Tribromkörper ist die Verschiedenheit des Monoacetylderivats eines dem Oxyalkohol isomeren Körpers, dessen Formel als



so gut wie sicher ist. Dies Acetylderivat, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhalten und vom Schmelzp. 95°, müfste mit dem mittelst Natriumacetat aus dem Tribromid erhaltenen Acetat identisch sein, wenn dessen Constitution als

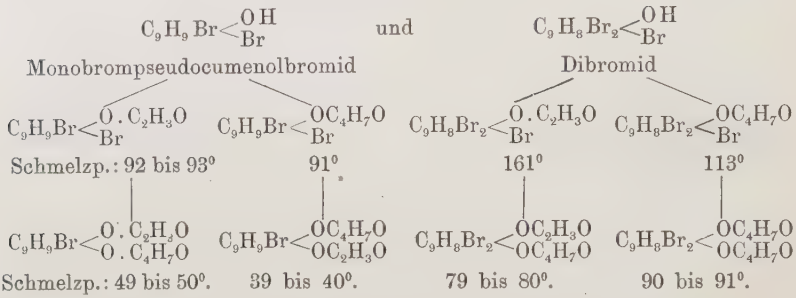


richtig wäre. Da eine Parastellung der CH_2-, Br-, OH-Gruppen in irgend welcher Anordnung erwiesen ist, so kommen als hydroxylhaltige Formeln aufser den früher schon erwähnten nur noch

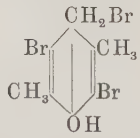
I.  und II. 

in Betracht. Die Entscheidung dieser Frage wurde durch Darstellung von gemischten Estern versucht. Da im Uebrigen die

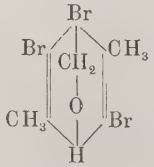
Formeln symmetrisch sind, so müfsten diese Diester unter einander identisch sein. Eine Verschiedenheit liefse sich dann nur bei dem um ein Brom ärmeren und daher unsymmetrischen Monobrompseudocumenolbromid constatiren. In Wirklichkeit sind jedoch die Diester alle verschieden. Dieselben wurden so dargestellt, dafs zuerst die Hydroxylgruppe acetylirt oder butylirt und dann das Brom durch den Butyl- resp. Acetylrest ersetzt wurde. Die Tabelle zeigt die Verschiedenheit der entstandenen Körper, die alle gut krystallisirten:



Demnach genügen auch die Formeln I. und II. den Ansprüchen nicht, wenn man nicht auch hier eine Reihe von Zwischenproducten interpoliren will. Man mufs auch hier annehmen, dafs die beiden Hydroxylgruppen im zu Grunde liegenden Dioxykörper verschieden gebunden sind. Diese Verschiedenheit der Ester aber liefse sich, ebenso wie die Alkaliunlöslichkeit des Tribromids, vielleicht durch das Vorhandensein einer Parabindung erklären:



die der Hydroxylgruppe Alkoholcharakter verliehe und sie also unlöslich mache, andererseits Spielraum genug liefse, auch die Alkalilöslichkeit der Isomeren leicht zu erklären. Doch auch diese Formulirung läfst manche Fragen offen, ebenso wie eine solche als δ-Oxyd:



Die experimentellen Daten für vorstehende Erörterungen sollen später folgen. *Ldt.*

K. Auwers. Ueber die Einwirkung von Brom auf Phenolalkohole[1]). — Läfst man Brom in Eisessig, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auf den p-Xylo-p-oxybenzylalkohol in gleicher Lösung unter Eiskühlung langsam eintropfen, so entsteht ohne Bromwasserstoffentwickelung, aber unter Wasserbildung ein Körper, der nach dem Abdunsten als weifse Masse zurückbleibt und, aus Aether und nachher Eisessig umkrystallisirt, lange glänzende Nadeln vom Schmelzp. 81° bildet und die Zusammensetzung $C_9H_{10}Br_2O$ besitzt. Dieser, vorläufig Monobrompseudocumenolbromid genannte Körper entsteht wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:

$$C_8H_8\begin{matrix}CH_2OH\\OH\end{matrix} + Br_2 = C_8H_7Br\begin{matrix}CH_2OH\\OH\end{matrix} + HBr;$$

$$C_8H_7Br\begin{matrix}CH_2OH\\OH\end{matrix} - H_2O = C_8H_7Br\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix};$$

$$C_8H_7Br\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix} + HBr = C_9H_{10}Br_2O.$$

Wie das Tribromderivat ein Diderivat liefert, so liefert der neue Körper bei Reduction das alkalilösliche Monobrompseudocumenol vom Schmelzp. 32° und wird durch überschüssiges Brom in das Tribromid verwandelt. — Auch ortho-Oxyalkohole lassen sich, wie gefunden wurde, in ähnliche Dibromide überführen, wie z. B. Saligenin ein bei 98° schmelzendes Dibromid liefert, eine Reaction, die das Studium aller dieser Bromverbindungen sehr erleichtert. *Ldt.*

E. S. Smith. Einwirkung von Salpetersäure auf Triphenylmethan[2]). — Verfasser wies darauf hin, dafs er einmal bei der Darstellung von Trinitrotriphenylmethan durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Triphenylmethan nach den Angaben von Fischer[3]) *Triphenylcarbinol*, $C(OH)(C_6H_5)_3$, erhalten habe. Bei dem Versuch wurde frisch aus Benzol umkrystallisirtes Triphenylmethan mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,34 und etwas rauchender Salpetersäure einige Minuten auf dem Sandbade erhitzt, die Masse mit Wasser versetzt, das abfiltrirte, feste Reactionsproduct durch Behandeln mit heifsem Eisessig gereinigt und zuerst aus einem Gemisch von Benzol und Eisessig, dann aus Benzol und

[1]) Ber. **30**, 753—755. — [2]) Amer. Chem. J. **19**, 702—703. — [3]) Ann. Chem. **194**, 254.

zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene Triphenylcarbinol schmolz scharf bei 161° (uncorr.). Seine Darstellung auf diesem Wege ist aber nicht wieder gelungen. *Wt.*

J. Jocicz. Synthese von secundären α-Trichlorcarbinolen und ihr Verhalten gegen Kalilauge[1]). — Die schon von verschiedenen Forschern untersuchte Einwirkung von Kali auf primäres Trichlorcarbinol hat Verfasser auf secundäre Carbinole und zwar auf das *Trichlormethylphenylcarbinol* ausgedehnt, dessen Synthese auf folgendem Wege gelang. 10 g fein gepulvertes Kali werden unter Kühlung in eine Lösung von 50 g Benzaldehyd in 50 g Chloroform und 50 g Aether eingetragen. Das erstarrte Gemisch wird nach einem Tage flüssig und enthält das bei 154 bis 157° unter 25 mm Druck übergehende Trichlormethylphenylcarbinol, $C_6H_5CHOHCCl_3$, von der Dichte 1,4505 bei 0°. Durch Erhitzen mit Wasser fünf Stunden lang auf 180° gelangt man zur Mandelsäure, während Erhitzen mit Acetylchlorid zum Carbinolessigester vom Schmelzp. 86 bis 88° und dem Siedep. 280 bis 282° führt. In 50 g dieses Carbinols läfst man langsam 50 g 10 proc. Kalilauge eintropfen. Die Reaction verläuft nicht quantitativ. Neben unverändertem Carbinol wurde Benzaldehyd, Phenylchloressigsäure und Mandelsäure erhalten. *Ldt.*

M. Otto in Paris. Verbesserung in der Darstellung von Farbstoffen[2]). Franz. Pat. Nr. 267881. — *Leukobasen* (z. B. *des Malachitgrüns*) lassen sich leicht durch einen ozonisirten Luftstrom (von 100°) in die entsprechenden Farbstoffe verwandeln. Oder man läfst das Ozon direct auf die Componenten der Leukobasen (z. B. Dimethylanilin, Benzaldehyd und Schwefelsäure) einwirken, wobei die Leukobasen in dem Mafse ihrer Entstehung gleich weiter zu den Farbstoffen oxydirt werden. In analoger Weise können *Brillantgrün* und *Rosanilin* hergestellt werden. *Sd.*

Suais[3]) berichtete über die *Einwirkungsproducte von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf p- und m-Sulfanilsäure.* Er erhielt beim sechsstündigen Erhitzen einer mit 18 ccm Salzsäure versetzten Lösung von p-sulfanilsaurem Natrium (46,2 g) in Wasser (1 Liter) mit Tetramethyldiamidobenzhydrol (54 g) auf 80 bis 90° folgende Producte: 1. einen gelben, krystallisirten Körper, welcher mit Tannin gebeizte Baumwolle, ähnlich wie Auramin, gelb färbt und gegen Säuren sehr empfindlich ist, von welchen er in der Kälte entfärbt wird; 2. eine sulfonirte Leukobase, welche durch

---

[1]) Chem. Centr. 67, I, 1013—1014; nach J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 97—103. — [2]) Chemikerzeit. 21, 1070. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 517.

Bleisuperoxyd in einen Wolle grün färbenden Farbstoff umgewandelt wird, der gegen Alkalien sehr empfindlich ist, wovon er entfärbt wird; 3. eine nicht sulfonirte Leukobase, welche sich als das durch Zersetzung des Benzhydrols in schwach saurer Lösung entstehende, dem krystallisirten Violett correspondirende Triamidohexamethyltriphenylmethan erwies, und 4. eine nicht näher untersuchte, durch Oxydation sich nicht in einen Farbstoff verwandelnde Verbindung. Beim zehn- bis zwölfstündigen Erhitzen von m-Sulfanilsäure (34 g) mit Tetramethyldiamidobenzhydrol (51 g), Wasser (530 ccm) und Salzsäure (57 ccm) auf dem Wasserbade erhielt er ebenfalls verschiedene, mit den aus der p-Sulfanilsäure gewonnenen correspondirende Körper, mit dem Unterschiede nur, dafs der gelbe Körper nur 4 bis 5 Proc. des Gesammtproductes, und die sulfonirte Leukobase das Hauptproduct ausmachte. Diese Leukobase giebt bei der Oxydation einen violetten Farbstoff. Wird sie erst diazotirt und hydroxylirt und dann oxydirt, so entsteht ein grüner Farbstoff, welcher durch Alkali roth gefärbt wird. Wird sie diazotirt und mit absolutem Alkohol behandelt, so erhält man nach der Oxydation mit Bleisuperoxyd einen Wolle blaugrün färbenden, gegen Aetznatron sehr widerstandsfähigen Farbstoff, welcher gemäfs seiner Bildung als ein ortho-sulfonirtes Malachitgrün anzusehen ist. Hiernach erscheint es als wahrscheinlich, dafs die Eigenschaft der Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien auf die Orthostellung der SO_3H-Gruppe zurückzuführen ist. *Wt.*

J. Ville, Paris. Rothe Farbstoffe der Triphenylmethanreihe[1]). Franz. Pat. Nr. 258144. — Diese Farbstoffe, *Rhodazine* benannt, bilden sich beim Erhitzen von aromatischen Hydrazinen mit Rosolsäure. Man kann sowohl 3 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Rosolsäure, als auch 2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Rosolsäure und Alkohol oder je 1 Mol. und Alkohol verwenden. Man erhält eine rothbraune Masse, die nach dem Zerkleinern in Eisessig gelöst und dem Färbebade zugesetzt wird. Durch Hinzufügen von Natriumaluminat wird die Säure nahezu neutralisirt. Nach einem Zusatzpatent[2]) können die im Verfahren des Hauptpatentes verwendeten aromatischen Hydrazine auch durch aliphatische ersetzt werden; so werden z. B. 10 kg Rosolsäure mit 14 kg Hydrazinsulfat und 4 kg Aetznatron 24 Stunden lang auf 100°

[1]) Chem. Rundsch. 1897, S. 90, Ref.; Chemikerzeit. 21, 448; Monit. scientif. 11, II, 55. — [2]) Chemikerzeit. 21, 448; Zusatzpat. zum Franz. Pat. Nr. 258144.

erhitzt. Die Anwendung ist gleich derjenigen der Farbstoffe des Hauptpatentes. *Kb.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung grünblauer, beizenfärbender Farbstoffe der Triphenylmethanreihe[1]). D. R.-P. Nr. 90881. — Auf die im Hauptpatent[2]) angegebene Weise kann Diamidobenzhydrol auch mit in p-Stellung substituirten Benzoësäuren condensirt werden, wie z. B. mit p-Toluylsäure, p-Chlorbenzoësäure. Die durch Oxydation der Condensationsproducte entstehenden Farbstoffe sind durch eine grünblaue Nüance von aufserordentlicher Klarheit ausgezeichnet gegenüber den aus Benzoësäure und Diamidobenzhydrol erhaltenen Farbstoffen. *Kb.*

Ernst Erdmann und Hugo Erdmann. Zur Constitution des Patentblaus[3]). — Vor sechs Jahren haben die Verfasser die Zusammensetzung der Patentblaufarbstoffe festzustellen gesucht, sie auf Grund von Analysen als Sultonsulfosäurefarbstoffe der Malachitgrünreihe bezeichnet und eine neue Synthese dieser Farbstoffe gefunden, die über die Stellung der einen Sulfogruppe sicheren Aufschlufs giebt. Das Resultat dieser Arbeit wurde nur in einer Patentschrift[4]) niedergelegt, weshalb die Verfasser auf die damals erhaltenen Ergebnisse zurückkommen und einige Beleganalysen veröffentlichen. Das zur Untersuchung verwendete technische Patentblau war ein Magnesiumsalz. Dasselbe ist sehr hygroskopisch. Beim Erhitzen auf 110° bleiben noch 3 Mol. Wasser gebunden. Der Magnesiumgehalt entspricht nur einem Aequivalent, obwohl der Farbstoff zwei Sulfogruppen enthält. Die Behauptung, dafs event. ein saures Salz vorliegen konnte, wird dadurch hinfällig, weil nach dem Erwärmen mit Barytwasser und Ausfällen des Ueberschusses des letzteren mit Kohlensäure das ursprüngliche Product aus dem Filtrat wieder auskrystallisirte. Nach 66stündigem Kochen des Farbstoffs mit starker Salzsäure werden die Sulfogruppen abgespalten und es bildet sich *m-Oxytetraäthyl-p-diamidotriphenylcarbinol*, das auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge als grünlicher Niederschlag ausfällt. Gegen heifse Natronlauge ist die Substanz beständig; sie spaltet damit nicht Diäthylamin ab. Beim Kochen des Farbstoffs mit Natronlauge wird dagegen Diäthylamin abgespalten und es entsteht ein dem Aurin ähnlicher Farbstoff. Einen, dem untersuchten tech-

---

[1]) Patentbl. **18**, 209. — [2]) Daselbst **12**, 761; D. R.-P. Nr. 58483; vgl. Patentbl. **12**, 869; **13**, 120; D. R.-P. Nr. 58969, 60606. — [3]) Ann. Chem. **294**, 376. — [4]) D. R.-P. Nr. 64736.

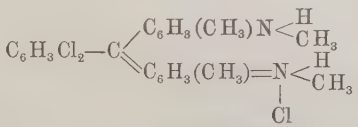
nischen Patentblau identischen Farbstoff erhielten die Verfasser nach der Patentbeschreibung[1]) aus m-Nitrobenzaldehyd und Diäthylanilin. Die beiden Substanzen wurden mit wasserfreier Oxalsäure auf dem Wasserbade einige Stunden lang erhitzt. Das Condensationsproduct, das *m-Nitroleukobrillantgrün*, $NO_2.C_6H_4.CH.[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$, wurde nach dem Abtreiben des Diäthylanilins aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet gelbe Nadeln von prächtiger, gelbgrüner Fluorescenz. Schmelzp. 95 bis 96°. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht aus der Nitroverbindung das *Amidoleukobrillantgrün*, das durch Diazotiren und Kochen mit Wasser in das *Oxyleukobrillantgrün* übergeht. Letzteres wurde dann mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt und hierauf mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure zum Farbstoff oxydirt. Das Magnesiumsalz des Farbstoffs war, wie erwartet wurde, identisch mit dem technischen Product. Für die neue Synthese des Patentblaus verwendeten die Verfasser den p-Chlorbenzaldehyd[2]) als Ausgangsmaterial. Derselbe geht durch Nitriren glatt in p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd[3]), Schmelzp. 62°, über, welcher nun beim Kochen mit einer wässerigen Lösung von neutralem Natriumsulfid das Halogen gegen die Sulfogruppe austauscht. Nach dem Erkalten scheidet sich das Natronsalz der *m-Nitrobenzaldehyd-p-sulfosäure*[4]) aus. Das *Natronsalz* krystallisirt aus Wasser in gelben Blättchen mit 4 Mol. Krystallwasser; das *Kaliumsalz*, durch Einwirkung einer Lösung von Kaliumsulfit auf geschmolzenen p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd erhalten, ist etwas schwerer löslich und krystallisirt schöner. Durch Reduction dieser Nitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht die entsprechende, in Wasser schwer lösliche *Amidobenzaldehydsulfosäure*[5]), die eine ebenfalls schwer lösliche, krystallisirte *Diazoverbindung* liefert. Die letztere geht durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in *m-Oxybenzaldehydsulfosäure* oder durch Kochen mit Methylalkohol in *Methoxybenzaldehydsulfosäure* über. Die sämmtlichen Aldehydderivate können condensirt werden mit tertiären Basen zu Leukoverbindungen. Das Condensationsproduct aus Chlornitrobenzaldehyd und Diäthylanilin mit Hülfe von Oxalsäure konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Das Product aus Chlornitrobenzaldehyd und Dimethylanilin mit Hülfe von Chlorzink bei Wasserbadtemperatur, die Leukobase des p-Chlor-m-

[1]) D. R.-P. Nr. 46384. — [2]) Ann. Chem. **247**, 367; **260**, 63; Erdmann, Chem. Präparatenkunde, S. 140. — [3]) D. R.-P. Nr. 62180; Erdmann, Chem. Präparatenkunde, S. 374. — [4]) D. R.-P. Nr. 61843. — [5]) D. R.-P. Nr. 61843.

nitromalachitgrüns, krystallisirt dagegen aus heifsem Alkohol in goldgelben Nadeln, Schmelzp. 133 bis 134°, und löst sich in verdünnter Schwefelsäure klar auf. Durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung entsteht daraus ein Farbstoff, durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht das *p-Chlor-m-Amidoleukomalachitgrün*, das aus Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 167 bis 167,5°. Das Condensationsproduct aus m-Nitrobenzaldehydsulfosäure und Dimethylanilin, die m-Nitromalachitgrün-p-monosulfosäure, kann aufserdem noch dargestellt werden durch Erhitzen des p-Chlor-m-nitroleukomalachitgrüns mit 4 Vol. einer 30 proc. Lösung von Kaliumsulfit und 4 Vol. Alkohol im Autoclaven auf 140°. Die Condensation der Nitrobenzaldehydsulfosäure mit Dimethyl- oder Diäthylanilin kann entweder mit Zinkchlorid oder wasserfreier Oxalsäure bewirkt werden. Wenn die Schmelze mit Sodalösung alkalisch gemacht und die flüchtige Base mit Wasserdampf abdestillirt wird, so krystallisirt beim Stehen das Natronsalz der *Nitroleukomalachitgrünmonosulfosäure* bezw. der *Nitroleukobrillantgrünmonosulfosäure* in gelblichen Blättchen aus. Die letztere Säure wurde mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung reducirt. Die entstandene *m-Amidoleukobrillantgrünsulfosäure* scheidet sich in Form ihres schwer löslichen Ammonsalzes aus, wenn man die Reactionsmasse mit Ammoniak übersättigt. Die Substanz ist eine sehr schwache Säure, da sie einer alkalischen Lösung mit Chloroform entzogen werden kann. In Säuren, auch in verdünnter Essigsäure und Alkohol, ist sie leicht löslich, in heifsem Wasser schwer löslich. Heifse verdünnte Sodalösung nimmt die Säure klar auf, beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Natronsalz krystallinisch ab. Diese Amidosulfosäure läfst sich mit salpetriger Säure auf bekannte Weise in die *m-Oxyleukobrillantgrünsulfosäure* überführen, welche aus der Lösung auf Zusatz von Ammoniak ausfällt. Durch Eintragen der trockenen Oxysulfosäure in die fünffache Gewichtsmenge 20 Proc. Anhydrid enthaltende, rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man eine Disulfosäure, die nach dem Eingiefsen der Reactionsmasse in Wasser und Neutralisiren mit Calciumcarbonat in der Lösung enthalten ist. Das Filtrat liefert dann bei der Oxydation mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd und Schwefelsäure einen blaugrünen Säurefarbstoff, dessen Magnesiumsalz aus Wasser in blaugrünen, krystallwasserhaltigen Blättchen krystallisirt und in Zusammensetzung, Farbnüance, Intensität, sonstigen Eigenschaften und Reactionen mit Patentblau übereinstimmt. Auf gleiche Weise entsteht aus der Methoxybenzaldehydsulfosäure ein

dem Patentblau ähnlicher Farbstoff. Aus dieser Synthese des Patentblaus geht hervor, dafs eine Sulfogruppe in demselben Kern sich befindet, in dem auch die Hydroxylgruppe enthalten ist, und zwar in der p-Stellung zum Methankohlenstoff. Zum Schlufs behandelt Verfasser noch die Frage nach der Constitution des Patentblaus. *Kb.*

R. Gnehm und E. Bänziger. Untersuchung einiger Farbstoffe, die sich vom Chlorbenzaldehyd ableiten[1]). — Der Farbstoff „*Neusolidgrün 3 B in Krystallen*“ der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel bildet ein grünes, glänzendes Krystallgemenge, dessen heifse, wässerige Lösung beim Erkalten gallertartig erstarrt. Die zu Grunde liegende Farbbase, das *Tetramethyldiamidodichlortriphenylcarbinol*, $C_6H_3Cl_2C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2OH$, schmilzt nach wiederholtem Auflösen in Säure und Fällen mit Alkohol bei 168 bis 169° (uncorr.). Beim Aufbewahren zersetzt sich die Base langsam. Das „Neusolidgrün 3 B“ ist eine Mischung von 80 Proc. Nitrat und 20 Proc. Chlorhydrat. Zur Bildung der Krystalle ist einzig und allein das Zufügen von Natronsalpeter zur Farbstofflösung nothwendig. Zinksalze üben hierbei keinen Einflufs. — „*Neusolidgrün 2 B*“ derselben Gesellschaft wird vermittelst rohem, Monochloraldehyd enthaltendem Dichlorbenzaldehyd gewonnen. Die abgeschiedene Base erwies sich als ein Gemenge von *Monochlor-* und *Dichlormalachitgrünbase*. Der Farbstoff selbst ist im Wesentlichen das salzsaure Salz. — „*Firnblau*“ derselben Gesellschaft wird durch Condensation von 2-5-Dichlorbenzaldehyd mit Monomethyl-o-toluidin und Oxydation der hierbei entstehenden Leukobase[2]) erhalten. Die zu Grunde liegende *Base*, $C_6H_3Cl_2C[C_6H_3.CH_3.NH.CH_3]_2OH$, ist gelbbraun und schmilzt bei 140°. Der Farbstoff enthält im Wesentlichen nur Salzsäure; seine Constitutionsformel ist:



Sd.

E. Noelting. Eine neue Bildungsweise von Farbstoffen der Malachitgrünreihe[3]). — Bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf Salicylanilid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid entsteht eine Verbindung, die mit allen Eigenschaften eines Malachitgründerivates ausgestattet ist. Die durch Reduction dieser Verbindung

---

[1]) Ann. Chem. **296**, 80—84. — [2]) D. R.-P. Nr. 71370 vom 10. December 1892. — [3]) Ber. **30**, 2588.

erhaltene Leukobase ist identisch mit der von O. Fischer durch Condensation von Salicylaldehyd und Dimethylanilin dargestellten Substanz. Den Verlauf der Reaction drückt Verfasser in folgenden Gleichungen aus:

$$\text{I.}\quad 3\,CO{<}^{C_6H_4OH}_{NH\,.\,C_6H_5} + 6\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,POCl_3 = 3\,C{<}^{C_6H_4OH}_{[C_6H_4N(C_6H_5)_2]}_{NH\,.\,C_6H_5} + P_2O_5 + 6\,HCl$$

$$\text{II.}\quad C{<}^{C_6H_4OH}_{[C_6H_4N(CH_3)_2]_2}_{NH\,.\,C_6H_5} + 2\,HCl = C{<}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4:N(CH_3)_2\,Cl} + C_6H_5NH_2HCl.$$

Wie das Salicylanilid verhält sich auch das Anilid der o-Kresotinsäure und der o-Oxynaphtoësäure. Dagegen bilden die Anilide der m- und p-Oxybenzoësäure, der o-Nitro- und o-Amidobenzoësäure keine solche Malachitgründerivate. Die Condensation der tertiären Amine mit Benzaniliden zu Farbstoffen der Malachitgrünreihe scheint hiernach nur stattzufinden, wenn im Benzoësäurerest eine o-ständige Hydroxylgruppe vorhanden ist. *Kb.*

Joh. Rud. Geigy u. Co., Basel. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittelst o-Sulfobenzaldehyd[1]). D. R.-P. Nr. 90486. — Nach diesem Zusatz zum Hauptpatent[2]) werden die durch Condensation von o-Sulfobenzaldehyd mit Methyl-, Aethyl- oder Dibenzylanilin entstandenenen Leukomonosulfosäuren zunächst durch Sulfiren in die Leukotrisulfosäuren und dann durch Oxydation in die Farbstoffe des Hauptpatentes verwandelt. Hierbei kann man auch bei vorsichtiger Sulfirung die Leukodisulfosäuren erhalten, die durch Oxydation in Farbstoffe übergehen, welche sich in ihrer Nüance etwas von den trisulfirten Verbindungen unterscheiden. Unsymmetrische Leukodi- und -trisulfosäuren lassen sich ebenfalls darstellen durch Condensation von o-Sulfobenzaldehyd mit 1 Mol. Mono- oder Dialkylanilin und 1 Mol. Methyl-, Aethyl- oder Dibenzylanilinmonosulfosäure oder Dibenzylanilindisulfosäure. Durch Oxydation dieser unsymmetrischen Producte entstehen alkaliechte Farbstoffe, die Wolle in schwach saurem Bade grün bis blau färben. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittelst Benzaldehyd-2-5-disulfosäure[3]). D. R.-P. Nr. 91315. — Nach diesem Verfahren wird an Stelle des o-Sulfobenzaldehyds in den Patenten Nr. 89397 und 90486[4]) eine Di-

---

[1]) Patentbl. **18**, 106. — [2]) Daselbst **17**, 869; D. R.-P. Nr. 89397. — [3]) Patentbl. **18**, 275. — [4]) Daselbst **17**, 869; **18**, 106.

sulfosäure des Benzaldehyds mit einer orthoständigen Sulfogruppe, z. B. die Benzaldehyd-2-5-disulfosäure, verwendet. Von den mit dieser Säure hergestellten blaugrünen, alkaliechten Farbstoffen sind einige durch gröfsere Affinität zur Wollfaser und besseres Ausziehen der Farbbäder ausgezeichnet gegenüber den Farbstoffen des Haupt- und Zusatzpatentes. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittelst asymmetrischen m-Chlor-o-sulfobenzaldehyds[1]). D. R.-P. Nr. 91818. — Nach diesem dritten Zusatz kann in dem Verfahren des Hauptpatentes[2]) der o-Sulfobenzaldehyd durch m-Chlor-o-sulfobenzaldehyd ersetzt werden. Diese daraus hergestellten Farbstoffe sind im Gegensatz zu den nicht chlorirten etwas grünstichiger. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung alkaliechter grüner Farbstoffe der Malachitgrünreihe[3]). D. R.-P. Nr. 93701. — Die durch Condensation der Benzaldehyd-o-sulfosäure, sowie der m-Chlorbenzaldehyd-o-sulfosäure mit alkylirten aromatischen Aminen oder deren Sulfosäuren entstehenden Leukosulfosäuren werden durch Nitriren in Mononitroleukosulfosäuren und letztere durch Oxydation in die entsprechenden Farbstoffe übergeführt. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittelst o-Chlorbenzaldehyd[4]). D. R.-P. Nr. 94126. — Durch Condensation von o-Chlorbenzaldehyd mit Dimethylanilin, Diäthylanilin, Monomethyl- oder Monoäthyl-o-toluidin entstehen Leukobasen, die durch Oxydation in saurer Lösung in blaugrüne basische Triphenylmethanfarbstoffe übergehen. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung alkaliechter blaugrüner Farbstoffe der Malachitgrünreihe[5]). D. R.-P. Nr. 94504. — Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäuren werden mit alkylirten, aromatischen Aminen condensirt und die entstandenen Leukosulfosäuren durch Oxydation in die *Farbstoffe der Malachitgrünreihe* übergeführt. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines chlorhaltigen blauen Farbstoffes der Triphenylmethanreihe[6]). D. R.-P. Nr. 90771. — Ersetzt man in den Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe die Sulfogruppe durch gewisse andere negative Substituenten, so geht dadurch der Charakter als Säurefarbstoff nicht verloren. Man erhält diese

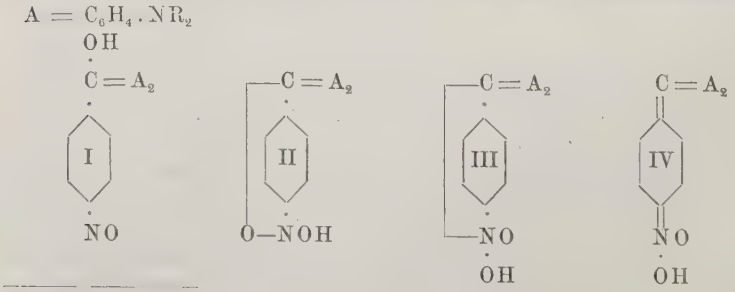
---

[1]) Patentbl. **18**, 308. — [2]) Daselbst **17**, 869; D. R.-P. Nr. 89397; vgl. die vorstehenden Referate. — [3]) Patentbl. **18**, 720. — [4]) Daselbst, S. 801. — [5]) Daselbst, S. 820. — [6]) Daselbst, S. 190.

Farbstoffe bei Anwendung von gechlorten Componenten, z. B. des o-Chlor-p-dimethylamidobenzaldehyds und des m-Chlordimethylanilins. Die Producte finden in ähnlicher Weise Verwendung wie Säureviolett und Patentblau, lassen sich aber auch in neutralem Bade auf Wolle und mittelst Tanninbeize auf Baumwolle fixiren. Die Ausfärbungen zeichnen sich gegenüber denen der entsprechenden, nicht chlorirten Triphenylmethanderivate durch eine intensivere blaue Nüance und gröfsere Echtheit aus. *Kb.*

Jacob Meyer, Berlin. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs der Triphenylmethanreihe [1]). D. R.-P. Nr. 94500. — Durch Condensation des Tetramethyldiamidobenzophenons mit Phenyl-β-naphtylamin mittelst concentrirter Schwefelsäure entsteht ein Product, das durch Sulfiren einen werthvollen, blauen Farbstoff liefert. *Kb.*

Maurice Prud'homme. Neue Methoden zur Ueberführung der Paranitrodiaminotriphenylmethane in Fuchsine oder in Basen, die den Fuchsinen entsprechen [2]). — Paranitrodiaminotriphenylmethan wird beim Erhitzen mit Alkali in eine Verbindung übergeführt, die durch Reductionsmittel in p-Fuchsin oder in eine ähnliche Base verwandelt werden kann, je nachdem man die Reduction in saurer oder alkalischer Flüssigkeit vornimmt. Man kocht 1 g der Nitroverbindung, 10 g Aetznatron von 38°, 80 g H_2O und 160 g 95 proc. Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflufskühler, destillirt hierauf den Alkohol ab und fällt mit Salzwasser. Das bei dieser Reaction entstandene Product färbt in saurer Lösung tannirte Baumwolle violettblau, Wolle und Seide violett. Verfasser schliefst daraus, dafs die Nitroleukobase in ein Carbinol oder eine andere Base übergegangen ist, und dafs diese Veränderung eingetreten ist durch die Wanderung eines Sauerstoffatoms der Nitrogruppe. Für diese Verbindung ist demnach eine der vier folgenden Formeln zu wählen:



[1]) Patentbl. **18**, 836. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 654.

Von diesen vier Formeln scheidet Verfasser Nr. III und IV aus verschiedenen Gründen aus, so dafs nur die Formel I eines Nitrosocarbinols und die Formel II einer dem Chinonoxim analogen Verbindung in Betracht gezogen werden kann. Bei der erwähnten Reaction entstehen nun in der That diese beiden Verbindungen, die besonders bei Verwendung von p-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan leicht im krystallisirten Zustande getrennt werden können. Man erhitzt im Wasserbade am Rückflufskühler 1 g tetramethylirte Leukobase, 10 g Natronlauge von 38°, 80 g Wasser und 160 g Alkohol ungefähr eine bis anderthalb Stunden oder so lange, bis alle Base gelöst ist. Die kochend heifs filtrirte Lösung bleibt 24 Stunden in Ruhe. Nach dieser Zeit filtrirt man die ausgeschiedenen *rothen* Krystalle ab und wäscht dieselben mit destillirtem Wasser. Aus der Mutterlauge krystallisiren nach einigen Tagen *gelbe* Krystalle aus. Der Rest des gelben Körpers wird schliefslich nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser durch Zusatz von Kochsalz in Form eines gelben Pulvers gefällt. Der rothe Körper schmilzt bei 100 bis 105° unter theilweiser Zersetzung, die gelben Krystalle schmelzen bei 142 bis 143°. Durch Reductionsmittel, in saurer oder alkalischer Flüssigkeit, gehen beide Körper endlich in tetramethylirtes Fuchsinviolett über; ferner reagiren sie beide mit Phenolen und aromatischen Aminen unter Bildung derselben Farbstoffe. Nur in ihrem Verhalten gegen Säuren unterscheiden sie sich. Der rothe Körper löst sich in verdünnten Mineralsäuren oder concentrirter Essigsäure, besonders in Gegenwart von Alkohol direct mit blauer Farbe auf. Die Lösung färbt Seide und tannirte Baumwolle blaugrau. Die Färbung der Flüssigkeit verändert sich aber langsam und geht in eine gelbgrüne über. Der gelbe Körper löst sich ebenfalls in Säuren, aber die Lösung ist fast farblos und nimmt erst bei längerem Erhitzen eine gelbgrüne Farbe an. Verfasser nimmt für die gelbe Verbindung die durch Formel I und für die rothe Verbindung die durch Formel II ausgedrückte Constitution an. In den berichteten Thatsachen findet Verfasser eine Bestätigung der von Rosenstiehl dem Fuchsin beigelegten Formel. *Kb.*

Paul Bourcet. Ueber das p-Benzoyltoluol[1]). — Verfasser berichtet über die in seiner früheren Mittheilung[2]) erwähnten Verbindungen. *Trinitro-p-benzoyltriphenylmethan*, durch Nitriren des p-Benzoyltriphenylmethans erhalten, bildet gelbliche, monokline Krystalle oder, wenn gefällt, ein weifses, am Lichte rasch gelb

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 81. — [2]) JB. f. 1896, S. 1412.

werdendes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser und Petroläther, wenig löslich in Aether und Alkohol, leichter löslich in Benzol, Chloroform und kochender Essigsäure. Es schmilzt gegen 74 bis 75° zu einer hellgelben Flüssigkeit, bei höherer Temperatur zersetzt es sich. Bei der Einwirkung von Kaliumcarbonat im Oelbade bei 220° entsteht Benzoësäure, woraus hervorgeht, dafs dem Nitroproduct die nachstehende Formel zukommt: $C_6H_5CONO_2-C_6H_3$ $.CH.(C_6H_4NO_2)_2$. Durch Oxydation des Nitrokörpers mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht das *p-Benzoyltrinitrotriphenylcarbinol*, Schmelzp. 88°. Durch Reduction des Carbinols mit der auf die Nitrogruppen berechneten Menge Zinkstaub in essigsaurer Lösung erhält man das essigsaure *p-Benzoylpararosanilin*. Die Lösung dieser Verbindung färbt Seide, Wolle und Baumwolle ohne Beizen blafsgrün. Reducirt man aber mit einem Ueberschufs von Zinkstaub, so fällt nach dem Filtriren auf Zusatz von Kaliumcarbonat ein Niederschlag, aus dessen heifser, alkoholischer Lösung sich beim Erkalten kleine, schwachgraue Krystalle absetzen, welche die *Leukobase* des *p-Benzoylpararosanilins* darstellen. Die Verbindung beginnt bei 115° sich zu schwärzen und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. *Kb.*

Read Holliday Sons, Ltd. und H. Dean in Huddersfield. Verfahren zur Herstellung blauer, basischer Farbstoffe[1]). — Es wurde vorgeschlagen, im Rosanilinprocefs das Anilin durch *Diamidodiphenylmethan* zu ersetzen, wodurch *Triphenylmethanfarbstoffe* entstehen, deren Chlorhydrate in Wasser leichter löslich sind, und welche eine gröfsere Affinität zur Baumwollfaser besitzen. *Sd.*

Kalle u. Co., Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Parafuchsin und Fuchsin mittelst p-Amidobenzylalkohol[2]). D. R.-P. Nr. 93540. — Parafuchsin und seine Homologen werden dargestellt durch Erhitzen von p-Amidobenzylalkohol oder Anhydro-p-amidobenzylalkohol mit Anilin und salzsaurem Anilin bezw. mit o-Toluidin und dessen Chlorhydrat in Gegenwart von Oxydationsmitteln auf 150 bis 170°. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Paraleukanilin[3]). D. R.-P. Nr. 93699. — Nach diesem Verfahren wird reines Paraleukanilin dargestellt durch Einwirkung von Methylendiphenylhydroxylamin[4]) bei Gegenwart oder Abwesenheit von Form-

[1]) Chem. Ind. **21**, 581; Engl. Pat. Nr. 11309 vom 23. Mai 1896. — [2]) Patentbl. **18**, 592. — [3]) Daselbst, S. 609. — [4]) Daselbst **17**, 610; D. R.-P. Nr. 87972.

aldehyd auf überschüssiges Anilin und dessen Chlorhydrat, sowie durch Condensation von Phenylhydroxylamin, Formaldehyd, Anilin und dessen Chlorydrat. Die Reaction vollzieht sich beim Erwärmen der Mischung auf 100°. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser ausgekocht und die erhaltenen Krystalle getrocknet. *Kb.*

Maurice Prud'homme. Ueber die Reduction der Farbstoffe vom Typus des Fuchsins und Malachitgrüns[1]). — Durch vorsichtige Reduction der Farbstoffe mit Zinkstaub in kalter, sehr verdünnter essigsaurer Lösung erhielt Verfasser farblose Flüssigkeiten, die zwar durch Kochen oder in längerer Berührung mit Luft ihre Färbungen wieder erlangten, aber die Farbe ist von geringerer Intensität wie die ursprüngliche. Verfasser interpretirt diese Erscheinung wie folgt: Ein Theil des Farbstoffs wird durch den nascirenden Wasserstoff zur Leukobase reducirt, ein anderer Theil fixirt an jeder Amidogruppe 2 At. Wasserstoff und bildet damit farblose Verbindungen, $C.Cl.(C_6H_4NH_4)_3$, ähnlich denen, welche die Farbstoffe mit Säuren geben. Die Farbstoffe der Fuchsin- und Malachitgrünclasse lassen sich von anderen durch folgende Eigenschaften unterscheiden: 1. Durch vorsichtige Reduction geben sie ein Leukoderivat, das sich an der Luft wieder färbt, aber ohne die Intensität der ursprünglichen Nüance zu erreichen. 2. Durch völlige Reduction geben sie Leukobasen, welche sich an der Luft nicht mehr färben, wohl aber unter Mithülfe von Bleisuperoxyd. *Kb.*

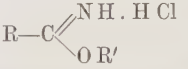
A. Rosenstiehl. Ueber das vermeintliche Tetrachlorhydrat des Leukanilins. Antwort an Miolati[2]). — Nach Ansicht des Verfassers genügen die von Miolati gefundenen Analysenresultate nicht, um die Existenz eines Tetrachlorhydrates des Leukanilins als erwiesen annehmen zu können. *Kb.*

Derselbe. Vergleich zwischen den Imidoäthern und den Rosanilinen. Antwort an Miolati[3]). — Miolati entgegnete auf die vom Verfasser aus seiner Untersuchung[4]) über die Einwirkung der Säuren auf die Fuchsine gezogenen Schlufsfolgerungen, dafs nach Pinner[5]) die Imidoäther auch die Eigenschaft haben, 2 Mol. Salzsäure zu binden. Verfasser macht nun einen Vergleich zwischen beiden Körperclassen. Die Formeln der Chlorhydrate der Rosaniline und Imidoäther weisen Analogien auf, die aber

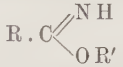
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 376. — [2]) Daselbst, S. 193. — [3]) Daselbst, S. 373. — [4]) JB. f. 1893, S. 1245. — [5]) Ber. **26**, 2221; **28**, 1701; Gazz. chim. ital. **25**, II, 217.

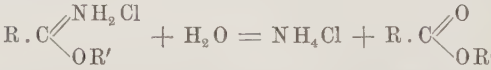
aufhören, sobald man die Einwirkung der Reagentien prüft. Wenn man auf das Chlorhydrat:



Alkalicarbonat einwirken läfst, so erhält man eine wasserfreie Base:



in den Fuchsinen findet bei gleicher Behandlung ein Ersatz des Chlors durch Hydroxyl statt. Die Chlorhydrate der Imidoäther werden im Sinne folgender Gleichung zersetzt:



Die Leichtigkeit, mit der der Stickstoff durch Wasser vom Methankohlenstoff abgespalten wird, findet man wieder bei dem Auramin und dessen Leukoderivat:

$$A = C_6H_4N(CH_3)_2,\ A_2:C:NH_2Cl + H_2O = A_2:C:O + NH_4Cl,$$

$$A_2:C<\begin{matrix}NH_2\\H\end{matrix} + HCl + H_2O = A_2:C<\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Es besteht demnach Analogie zwischen den Imidoäthern und Auraminen. Beide Körperclassen liefern bei der Behandlung mit Alkali in wässeriger Lösung wasserfreie Basen. Die Formeln dieser Basen sind:

$$\begin{matrix}R\\OR\end{matrix}>C:NH, \qquad A_2:C:NH.$$

Durch diese Eigenschaft unterscheiden sich die Imidoäther und die Auramine von den Fuchsinen. Letztere sind Körper ohne Analogie. *Kb.*

P. Cazeneuve. Ueber den Unterschied des Fuchsins S und des gewöhnlichen Fuchsins bei der Schiff'schen Reaction[1]). — Verfasser bespricht die Mittheilung von Lefèvre[2]) und hält seine Behauptung[3]) aufrecht, dafs Fuchsin S nicht die Schiff'sche Reaction zeigt. *Kb.*

Leon Lefèvre. Ueber die Schiff'sche Reaction, angewandt auf das Fuchsin S[4]). — Verfasser erwidert auf die Mittheilung von Cazeneuve[5]), dafs unter gewöhnlichen Bedingungen die Schiff'sche Reaction auch mit Fuchsin S eintritt, wenn auch etwas langsamer als mit reinem Fuchsin. Der Erfolg der Reaction hängt ab von den Mengen der reagirenden Substanzen. *Kb.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 196. — [2]) JB. f. 1896, S. 1220. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 723. — [4]) Daselbst [3] **17**, 535. — [5]) Daselbst [3] **15**, 723 u. 1169; vorstehendes Referat.

P. Cazeneuve. Ueber die Anwendung der Schiff'schen Reaction auf einige substituirte Fuchsine[1]). — Verfasser hat die durch Schwefeldioxyd entfärbten Lösungen der nachstehenden Fuchsinderivate auf das Verhalten gegen Aldehyde geprüft. Es wurden nach dieser Richtung hin *Tetraäthylmethylphenylrosanilinchlorhydrat* und die *Monosulfosäure* dieser Base, ferner *Diäthyldimethyldiphenylpararosanilinchlorhydrat* und dessen *Disulfosäure* untersucht. Für jedes dieser Fuchsine wurde folgende Lösung hergestellt: Wasser 200 ccm; Fuchsinlösung, $^1/_{1000}$, 30 ccm; Natriumbisulfit, 34° B., 20 ccm; Schwefelsäure, 66° B., 3 ccm. Die Schwefelsäure wurde der Lösung des Fuchsins erst nach Zusatz des Natriumbisulfits hinzugefügt. Diese hexa-, hepta- und octosubstituirten Fuchsine entfärben sich unter diesen Bedingungen sehr langsam. Das Diäthyldimethyldiphenylpararosanilin giebt jedoch einen schwachen, blauen, unlöslichen Niederschlag und dessen Monosulfosäure bewahrt eine schwach grünliche Färbung. Alle diese Lösungen sind keine Reagentien auf Aldehyde. Selbst reichliche Mengen von Aldehyden bewirken keine Reaction. Diese Fuchsine geben demnach ebenso wenig wie Fuchsin S die Schiff'sche Reaction, die doch mit gewöhnlichem Fuchsin und einigen Homologen desselben, wie o-Tolyl- und Xylylfuchsin, so empfindlich ist. *Kb.*

R. Gnehm. Verhalten von fuchsingefärbten Materialien zu Lösungsmitteln[2]). — Im Anschlufs an eine frühere Mittheilung[3]) über das eigenthümliche Verhalten von Seide und Glasperlen, die mit Fuchsin bezw. Rosanilin u. s. w. gefärbt waren, gegenüber Alkohol theilt Verfasser mit, dafs er die wieder aufgenommene Untersuchung auch auf die Anwendung anderer Lösungsmittel ausgedehnt habe. Der Ablösungsprocefs des Farbstoffs von der Faser scheint mehr von der Beschaffenheit der Seide und der Art der Extraction abhängig zu sein als davon, ob die Färbungen in einer gleichmäfsigen Stärke und unter denselben Bedingungen hergestellt worden sind. Die bei der Extraction gefärbter Glasperlen gemachten Beobachtungen stimmen mit den früher angegebenen überein. Verfasser beabsichtigt die Fortsetzung der Versuche. *Kb.*

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline in Paris. Darstellung von Rhodamindialkylamiden[4]). Franz. Pat. Nr. 263318. — Rhodamine (salzsaures Diäthylrhodamin, Tetraäthylrhodamin)

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 998. — [2]) Färberzeitg. **8**, 119. — [3]) Daselbst **5**, 361. — [4]) Chemikerzeit. **21**, 539.

werden mit Phosphoroxychlorid auf höhere Temperaturen erhitzt. Nach beendigter Reaction wird das Product abgekühlt, das überschüssige Oxychlorid mit Benzol entzogen und der Rückstand mit Dialkylaminen (Diäthyl-, Diamylamin) in Chloroformlösung erwärmt. Nach dem Abtreiben des Chloroforms löst man das Product in Salzsäure und fällt die Farbstoffe als Chlorzinkdoppelsalze. Die Lösungen der *Rhodamindialkylamide* zeigen lebhafte Fluorescenz. Kaustische Alkalien, jedoch nicht Carbonate, zersetzen die Farbstoffe. *Sd.*

H. R. Vidal, Paris. Darstellung von Carboxylderivaten der Amido- und Oxytriphenylmethane[1]). Franz. Pat. Nr. 264384. — Man erhält *carboxylirte Aurine*[2]), wenn man Salicylsäure (oder m-Oxybenzoësäure, Oxy-β-naphtoësäure, Oxyzimmtsäure) mit Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure erhitzt. Je nach der Menge der verwendeten Oxysäure entstehen mono-, di- und tricarboxylirte Derivate. Benutzt man an Stelle der Oxysäuren Amidosäuren (o- oder m-Amidobenzoësäure), so gelangt man zu den entsprechenden Amidoderivaten der carboxylirten Aurine. In diesem Verfahren lassen sich endlich die Schwefelsäure und Oxalsäure durch Chlorzink und Ameisensäure ersetzen. *Sd.*

Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

L. Vanino[3]) hat seine früheren, gemeinsam mit v. Pechmann[4]) und E. Thiele[5]) unternommenen Untersuchungen über *Acylsuperoxyde* fortgesetzt. Den schon früher (l. c.) beschriebenen Eigenschaften des *Benzoylsuperoxyds* ist noch hinzuzufügen, dafs dasselbe wie Chlorkalk riecht und in fast allen üblichen Lösungsmitteln, so auch in Wasser, löslich ist. Gegen concentrirte Salzsäure ist es sehr beständig, es zersetzt sich erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre über 120°. Flufssäure wirkt auf dasselbe nicht ein, während Brom- und Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Brom bezw. Jod damit reagiren. Formaldehyd reducirt das Benzoylsuperoxyd ebenfalls in alkalischer Lösung unter Kohlensäureentwickelung. Cyankalium detonirt beim Erhitzen mit trockenem Benzoylsuperoxyd. Auffallend beständig verhält sich das Benzoylsuperoxyd gegen Zink

[1]) Chemikerzeit. **21**, 879. — [2]) Irrthümlicher Weise erscheint in der Chemikerzeit. antsatt Aurin „Amin“ und anstatt Salicylsäure „Salzsäure“ angeführt. — [3]) Ber. **30**, 2003. — [4]) Ber. **27**, 1510. — [5]) JB. f. 1896, S. 674; Ber. **29**, 1724.

und Salzsäure, sowie auch gegen Natriumamalgam in der Kälte. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Benzoylsuperoxyd unverändert auf. Verdünnte Salpetersäure bleibt selbst bei Wasserbadtemperatur ohne Einwirkung auf dasselbe, bei höherer Temperatur erfolgt aber unter Verflüssigung des Körpers heftigste Explosion. Beim dreiviertelstündigen Erhitzen einer Lösung von Benzoylsuperoxyd in concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,505 erhält man neben verschiedenen Nitrobenzoësäuren und Benzoësäure der Hauptsache nach *Nitrobenzoylsuperoxyd*, $C_{14}H_8N_2O_8$, welches weifse oder auch blafsgelbe, bei 140 bis 141° schmelzende, in Aether, Aceton und Benzol leicht lösliche, prismatische Krystalle bildet. Beim Erhitzen desselben mit Eisessig tritt Zersetzung ein, beim Kochen mit Kalilauge Sauerstoffentwickelung. Beim Behandeln des Nitrobenzoylsuperoxyds mit alkoholischem Ammoniak erhält man aus absolutem Alkohol in flachen Spiefsen krystallisirendes *nitrobenzoësaures Ammonium*, $C_7HN_2O_4$. Während Benzoylsuperoxyd beim Eintragen in eine ätherische Phenylhydrazinlösung Monobenzoylphenylhydrazin und Benzoësäure liefert, giebt Nitrobenzoylsuperoxyd unter gleichen Bedingungen *nitrobenzoësaures Phenylhydrazin*, $C_{13}H_{13}N_3O_4$, welches kleine kurze, oberflächlich schwach gelblich gefärbte, an der Luft sich bald bräunende, bei 142 bis 143° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nädelchen bildet. Phtalyl-, Succinyl- und Fumarsäure-Peroxyd analog dem Benzoylperoxyd zu nitriren, gelang nicht. *Wt.*

A. Einhorn[1]) hat sich ein Verfahren zur Darstellung hexahydrirter Benzylamincarbonsäuren patentiren lassen, zu welchem Ende die Benzylamincarbonsäuren und ihre Alkylderivate in alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt werden. Die hierbei entstehenden Hexahydroderivate werden oft in zwei stereoisomeren Formen als cis- und trans-Verbindungen erhalten. So giebt die *o-Diäthylbenzylamincarbonsäure* bei der Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung zwei Hexahydroderivate, welche sich durch Schütteln der alkoholischen Lösung mit Wasser trennen lassen, indem die cis-Verbindung im Amylalkohol zurückbleibt, während die trans-Verbindung in das Wasser übergeht. Die *cis-Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbonsäure* bildet ein Oel von betäubendem Geruch; das *salzsaure Salz* krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 236 bis 238° schmelzenden Nadeln. Die *trans-Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbonsäure* stellt, aus Aceton krystallisirt, feine,

[1]) Patentbl. 18, 273; D. R.-P. Nr. 91 812.

lange, geruchlose, bei 97° schmelzende Nadeln dar. Das *salzsaure Salz* ist ein Syrup. Auch von der *p-Diäthylbenzylamincarbonsäure* und der *p-Benzylamincarbonsäure* wurden Hexahydroderivate erhalten. Die Verbindungen sollen für medicinische Zwecke Verwendung finden. *Wt.*

A. Hantzsch[1]) stellte eine *vergleichende Untersuchung der echten Säureamide mit dem sogenannten Nitramid* an, welches nach seiner Auffassung nicht das wirkliche Amid der Salpetersäure NO_2-NH_2 darstellt, sondern einer hydroxylhaltigen Formel und zwar derselben Formel, HO–N=N–OH, wie die untersalpetrige Säure, entspricht, ihr also stereoisomer ist. Zum Vergleich mit dem Nitramid wurden folgende Amide herangezogen: Benzolsulfamid, o-, m-, p-Nitrobenzolsulfamid, Benzsulfanilid, Benzamid, o-Nitrobenzamid, Formanilid, Nitracet-p-toluid, Dinitracetanilid, Phtalimid, Trichloracetamid, Acetbromamid, Thiobenzanilid, Thioformanilid und Thioharnstoff. Bezüglich der Darstellung einiger Amide ist im Voraus zu bemerken, dafs das *Benzbromamid*, $C_6H_5CONHBr$, am besten durch Bromiren von Benzamid in alkalischer Lösung (5 g Benzamid, 7 g Aetzkali, 6,7 g Brom und 70 g Wasser), Fällen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus heifsem Benzol in weifsen, bei 130 bis 133° schmelzenden Tafeln gewonnen wird. Bei der Darstellung des *Thiobenzanilids* vom Schmelzp. 96° aus Benzanilid und frisch destillirtem Phosphorpentasulfid wird das Product aus der alkalischen Lösung zweckmäfsig nicht mit Salzsäure, sondern mit Essigsäure ausgefällt. Von der Trichlormethylsulfonsäure irgend welche Amide darzustellen, gelang nicht, dagegen wurde nachgewiesen, dafs die von Mc. Gowan[2]) als Trichlormethylsulfonanilid, $CCl_3SO_2NHC_6H_5$, angesprochene Verbindung wahrscheinlich dichlormethylsulfonsaures Anilin von der Formel $CHCl_2SO_3.NH_3C_6H_5$ ist. Bei dem Vergleich der oben angeführten Säureamide mit dem sogenannten Nitramid wurden dieselben auf ihre Natur als Säuren und auf ihre Fähigkeit, Salze zu bilden, untersucht und nachgewiesen, dafs sie alle im Gegensatz zu dem Nitramid neutral reagiren, dafs ihre Leitfähigkeit aufserordentlich gering ist und dafs, während das Nitramid in ätherischer Lösung durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas sofort in das Ammoniumsalz übergeführt wird, kein einziges echtes Säureamid durch Ammoniakgas in ätherischer oder alkoholischer Lösung in ein Ammoniumsalz umgewandelt werden kann. Hieran anschliefsende Versuche zur Isolirung der beiden möglichen structur-

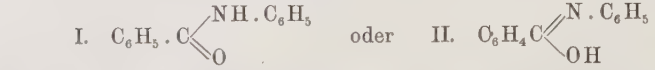
[1]) Ann. Chem. **296**, 84. — [2]) JB. f. 1884, S. 1306.

isomeren Formen von Säureamiden, R–CO–NH_2 (echtes Säureamid), und R–COH=NH (Isosäureamid) blieben gänzlich erfolglos, und konnte auch nicht nachgewiesen werden, ob die von Gattermann[1]) beschriebenen zwei Modificationen des p-Nitracettoluids in Zusammenhang mit diesen beiden Structurtypen stehen. Dafs aber trotz der Unmöglichkeit, die beiden Structurisomeren zu isoliren, die Salze der Amide selbst dann auf den Hydroxyltypus RC(OH)=NH bezogen werden könnten, wenn die freien Amide auch wirklich nach der Formel $RCONH_2$ constituirt sind, dafür wurde auf die Nitroparaffine als Beispiel hingewiesen, indem das Nitromethan sicher die Formel CH_3NO_2, das Nitromethannatrium ebenso sicher die Formel CH_2NOONa[2]) besitzt. Für die Constitution der Säureamidsalze als RCOMe=NH spricht weiter, dafs, wie Tafel[3]) gefunden, die Silbersalze durch Jodmethyl in Imidoäther, $RCOCH_3$=NH, übergeführt werden, womit die Existenz einer hydroxylhaltigen Form sicher nachgewiesen ist. Wenn ferner, wie Cohen und Archedeacon[4]) fanden, Benzamid mit Natriumäthylat ein Additionsproduct giebt, welches wahrscheinlich die Formel C_6H_5C(–ONa, $-OC_2H_5$, $-NH_2$) besitzt, so kann durch wässerige Alkalien wohl auch primär ein analoges Additionsproduct, C_6H_5–C(–ONa, –OH, $-NH_2$), gebildet werden, und aus beiden kann durch Austritt von Wasser bezw. Alkohol nur das Salz C_6H_5CONa=NH, aber nicht das Salz C_6H_5–CO–NHNa hervorgehen. Abweichend von allen echten Salzen der Säureamide verhalten sich allein die Quecksilbersäureamide, nicht nur wegen ihrer leichten Bildung, grofsen Stabilität in wässeriger Lösung, Löslichkeit in indifferenten, organischen Lösungsmitteln, sondern auch bezüglich ihres Leitvermögens. Die Versuche endlich zur Isolirung der beiden tautomeren Thioamide blieben ebenfalls ergebnifslos. Es fand sich, dafs der bei 180° schmelzende Thioharnstoff, welcher beim raschen Erhitzen auf 180° und sofortigem Abkühlen nunmehr bei 149° schmilzt, dabei nicht in eine tautomere Form übergeht, sondern zum gröfsten Theil in Rhodanammonium (etwas über 70 Proc.) zurückverwandelt wird. Auffallend ist nur, dafs umgekehrt beim Erhitzen von Rhodanammonium auf ca. 180° nur etwa 15 bis 16 Proc. Thioharnstoff gebildet werden. Die Angabe endlich von Reynolds und Claus, welche vielleicht im Zusammenhang mit der Frage der Isomerisation des Thioharnstoffs zu stehen schien, nach welcher nämlich zwar das Nitrat,

[1]) JB. f. 1890, S. 673 f. — [2]) Hantzsch und O. W. Schulze, JB. f. 1896, S. 1080. — [3]) JB. f. 1890, S. 1756 ff. — [4]) JB. f. 1896, S. 1094.

nicht aber das Chlorid des Thioharnstoffs durch directe Behandlung desselben mit den betreffenden Säuren gebildet würde, erwies sich als unrichtig, indem man das Chlorid des Thioharnstoffs mit Leichtigkeit direct erhält, wenn man die alkoholische Lösung desselben mit Salzsäuregas sättigt und dann mit Aether fällt. *Wt.*

N. Knight. The Constitution of Benzanilide [1]). — Dem Benzanilid kann entweder die Constitution:



zukommen. Entspricht das Benzanilid der Formel I., so war zu erwarten, dafs die Einwirkung von Sulfoanilid, $C_6H_5.SO_2NHC_6H_5$, auf Benzoylchlorid zu demselben Körper, $C_6H_5.C(=O).N(C_6H_5).SO_2.C_6H_5$, führen sollte, wie die Einwirkung von Benzanilid auf Benzolsulfonchlorid, $C_6H_5SO_2Cl$. Dagegen würden nach Formel II. die verschiedenen Producte:

zu erwarten sein. Die Versuche lehrten jedoch, dafs die Reaction von Benzolsulfoanilid und Benzoylchlorid unter Bildung von Dibenzoylanilid, $(C_6H_5CO)_2N.C_6H_5$, vom Schmelzp. 151° verlief. Daneben entstand das Anilinsalz der Benzolsulfonsäure, deren schöne Krystalle bei 231° schmelzen. Bei einigen Versuchen wurden auch bei 212° schmelzende Tafeln in sehr geringer Menge beobachtet. Die Bildung des Dibenzoylanilids erklärte sich Verfasser unter Annahme von intermediären Producten, die jedoch nicht isolirt werden konnten. *Mr.*

G. Young und H. Annable. Benzoylphenylsemicarbazid [2]). — Verfasser haben bereits früher den Schmelzpunkt des *Benzoylphenylsemicarbazids* in Uebereinstimmung mit Michaelis und Schmidt [3]) zu 202 bis 203° gefunden, während das von Widman [4]) dargestellte Product den Schmelzp. 210 bis 212° zeigte. Letzteres Präparat löst sich nicht in siedendem Benzol und verändert in Berührung damit seinen Schmelzpunkt nicht, wogegen das Benzoylphenylsemicarbazid der Verfasser sich aus siedendem Benzol umkrystallisiren läfst. Kocht man nun längere Zeit dieses Product mit Wasser, so steigt der Schmelzpunkt langsam an.

---

[1]) Amer. Chem. J. **19**, 152—155. — [2]) Chem. News **76**, 286—287. — [3]) JB. f. 1887, S. 1205 ff. — [4]) JB. f. 1893, S. 1954.

Aehnliches Verhalten wurde bei siedendem Wasser beobachtet, worin das Product des Verfassers leicht und ohne Veränderung löslich ist, während der Körper von Widman schwer löslich ist und gleichzeitig niedriger schmelzend wird. Verfasser konnten nun feststellen, dafs je nach den Bedingungen Benzoylchlorid auf Phenylsemicarbazid unter Bildung verschiedener Formen desselben Körpers einwirkt. Es wurden so drei Darstellungen erhalten, die bei 202 bis 203°, bei 205 bis 206° und bei 210 bis 211° schmolzen und in einander umgewandelt werden konnten. Die Verbindungen zeigen verschiedene Krystallstructur, verschiedene Löslichkeit und Dichte. Die am höchsten schmelzende Form geht nur unter Umlagerung in die anderen in Lösung, während die letzteren in Lösung bestehen und darin ohne Wirkung auf das polarisirte Licht sind. *Mr.*

H. v. Pechmann. Ueber gemischte Amidine[1]). — Wie bekannt, erhält man statt der beiden stellungsisomeren Amidine $R.C(:NX).NHY$ und $R.C(.NHX):NY$ immer nur *ein* Product. Die Amidine zeigen aber gegen Methyljodid ein verschiedenes Verhalten. Wenn X und Y einander nahestehende (aromatische) Radicale sind, so entstehen gleichzeitig die beiden Methylderivate $R.C(:NX).N(CH_3)Y$ und $R.C(:NCH_3X):NY$; die Amidine reagiren also tautomer. Sind dagegen X und Y sehr verschieden, z. B. X aliphatisch und Y aromatisch, so entsteht nur ein einziges Methylderivat, aus dessen Constitution man auf die Stellung des Imidwasserstoffatoms im ursprünglichen Amidin zurückschliefsen kann. Von den beiden möglichen Formeln des *Benzenylphenylamidins*, I. $C_6H_5.C(:NH)(.NHC_6H_5)$ und II. $C_6H_5.C(.NH_2):NC_6H_5$, bevorzugte Bernthsen[2]) die erste, Lossen und Mierau[3]) die zweite. Mit Jodmethyl giebt es nur *eine* Methylverbindung, $C_6H_5.C(:NH).N(CH_3).C_6H_5$, woraus Verfasser schliefst, dafs ihm ausschliefslich die erste Formel zukomme. Das nämliche Benzenylphenylamidin und nicht die zu erwartende isomere Verbindung II entsteht auch bei der Behandlung von Benzanilidimidchlorid mit Ammoniak; nach dieser Reaction läfst es sich am bequemsten darstellen. Es schmilzt bei 112° und giebt ein charakteristisches *Hydrojodid*, welches aus Alkohol-Aether in glänzenden Prismen vom Schmelzp. 169 bis 170° krystallisirt. Mit Methyljodid liefert das Phenylamidin bei gewöhnlicher Temperatur *Benzenylmethylphenylamidimidin*, $C_6H_5.C(:NH).N(CH_3).C_6H_5$, das aus kochendem

[1]) Ber. **30**, 1779—1783. — [2]) Ann. Chem. **192**, 28. — [3]) JB. f. 1888, S. 1120.

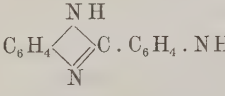
Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 85° krystallisirt. Das *Hydrojodid* der Base bildet farblose Prismen und schmilzt bei 214°, das *Pikrat* gelbe Prismen vom Schmelzp. 184°. Bei der Spaltung mit Natronlauge entstehen Methylanilin, Ammoniak und Benzoësäure. *O. H.*

H. v. Pechmann und Berthold Heinze. Ueber einige gemischte Amidine[1]). — Benzanilidimidchlorid und β-Naphtylamin einerseits, Benznaphtalidimidchlorid und Anilin andererseits liefern das nämliche *Benzenylphenyl-β-naphtylamidin*, dem eine bestimmte Formel nicht ertheilt werden kann. Es bildet hellgelbe Prismen, schmilzt bei 147° und löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen der Base mit Methyljodid auf 90 bis 100° entstehen die Hydrojodide *zweier* Methylderivate. Die gemischten Hydrojodide schmelzen bei 218°, die gemischten Methylbasen bei 78°. Aus β-Benznaphtalidimidchlorid und Methylanilin wurde einheitliches *Benzenylmethylphenylamid-β-naphtylimidin*, $C_6H_5.C(:NC_{10}H_7).N(CH_3).C_6H_5$, bereitet; die Base bildet gelbstichige Prismen vom Schmelzp. 84°, das *Hydrojodid* weifse Nadeln vom Schmelzp. 243°. Aus Benzanilidimidchlorid und Methyl-β-naphtylamin entsteht das isomere *Benzenylmethyl-β-naphtylamidphenylimidin*, $C_6H_5.C(:NC_6H_5)N(CH_3).C_{10}H_7$, lange, gelbstichige Prismen vom Schmelzp. 110°. Das *Hydrojodid* bildet weifse Nadeln und schmilzt bei 230,5°. Gleiche Gewichtstheile der Basen geben ein bei 78° schmelzendes Gemenge. — *Benzenyl-m-nitrodiphenylamidin* wurde einerseits aus Benzanilidimidchlorid und m-Nitroanilin, andererseits aus Benz-m-nitranilidimidchlorid und Anilin dargestellt. Es besteht aus citronengelben Prismen vom Schmelzp. 117,5 bis 118°. Das *Benz-m-nitranilidimidchlorid*, $C_6H_5.CCl:NC_6H_4.NO_2$, krystallisirt in farblosen Blättchen, schmilzt bei 80° und löst sich leicht in Aether, Benzol, schwer in Ligroin. Bei der Methylirung des Amidins entsteht ein Gemenge der beiden folgenden Basen. *Benzenylmethylphenylamid-m-nitrophenylimidin*, $C_6H_5.C(:N.C_6H_4.NO_2).N(CH_3).C_6H_5$, aus Benznitranilidimidchlorid und Methylanilin, citronengelbe Prismen vom Schmelzp. 107,5°. Das *Hydrojodid* bildet hellgelbe Nadeln und schmilzt bei 235°. *Benzenylmethyl-m-nitrophenylamidphenylimidin*, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).N(CH_3).C_6H_4.NO_2$, aus Benzanilidimidchlorid und m-Nitromethylanilin, besteht aus citronengelben Prismen, Schmelzp. 97,5°; das *Hydrojodid* schmilzt bei 242°. Eine aus gleichen Theilen bereitete Mischung der beiden isomeren Basen schmilzt bei 84 bis

[1]) Ber. **30**, 1783—1789.

85°, wie das durch Methylirung des Nitrodiphenylamidins erhaltene Product. — *Benzenylphenylbenzamidin*, $C_6H_5 . C(:N . CH_2 . C_6H_5) . NH . C_6H_5$, aus Benzanilidimidchlorid und Benzylamin, besitzt die angegebene und nicht die von Beckmann und Fellrath[1]) angenommene isomere Formel. Denn es liefert ein Methylderivat vom Schmelzp. 90,5°, welches einheitlich und nach der Formel $C_6H_5 . C(:NCH_2 . C_6H_5) . N(CH_3) . C_6H_5$ zusammengesetzt sein mufs, weil es höher schmilzt, als die aus Benzanilidimidchlorid und Methylbenzylamin dargestellte, bei 67° schmelzende Verbindung $C_6H_5 . C(:N . C_6H_5) . N(CH_3) . CH_2 . C_6H_5$. Versuche, das Benzenylphenylbenzylamidin und sein bei 90,5° schmelzendes Methylderivat aus dem Imidchlorid des Benzoylbenzylamins mit Anilin, bezw. Methylanilin darzustellen, führten nicht zum Ziel. Das *Benzbenzylimidchlorid*, $C_6H_5 . CCl : N . CH_2 . C_6H_5$, ist ein an der Luft rauchendes Oel, das unter 80 mm Druck bei 110° siedet. Beim Erwärmen mit Anilin in ätherischer Lösung zersetzt sich das Imidchlorid unter Bildung von Benzonitril und Benzylanilin, $C_6H_5 . CCl : N . CH_2 . C_6H_5 + C_6H_5 . NH_2 = C_6H_5 . CN + C_6H_5 . NH . CH_2 . C_6H_5, HCl$. Mit Methylanilin entsteht Benzonitril und Methylbenzylanilin. *O. H.*

Charles Lauth. Ueber amidirte Amidine[2]). — Ein amidirtes Amidin von bestimmter Constitution wurde dargestellt durch Erhitzen von 21,4 g o-Nitranilin mit 32 g p-Nitrobenzoylchlorid. Das Reactionsproduct, das *paranitrirte o-Nitrobenzanilid*, $NO_2 . C_6H_4 . NH . CO . C_6H_4 . NO_2$, wurde mit siedendem, angesäuertem und dann mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und von siedendem Toluol aufgenommen, aus welchem es sich in schönen gelben Nadeln vom Schmelzp. 216° ausschied, welche wenig in Alkohol und Ligroin löslich waren. 30 g dieses Körpers wurden mit 300 ccm Salzsäure und 75 g Zinn erhitzt. Nach Verlauf einer Stunde wurden 3 Liter Wasser hinzugefügt, das Zinn durch H_2S gefällt und durch Verdampfen des Filtrates das Hydrochlorid der neuen Base in Prismen erhalten, aus deren Lösung durch Ammoniak die freie Base gefällt wurde. Das *p-Amidobenzenylphenylenamidin*:



bildet schöne farblose Prismen vom Schmelzp. 240° und ist wenig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol löslich. — Hübner und

---

[1]) JB. f. 1893, S. 1421. — [2]) Compt. rend. **124**, 1105—1106; Bull. soc. chim. [3] **17**, 618—619.

Stöver[1]) hatten durch Nitriren und nachfolgende Reduction des Benzenylphenylenamidins eine Base von gleicher Zusammensetzung erhalten, deren Schmelzpunkt sie zu 245° angeben. Bei genauer Befolgung ihrer Vorschriften wurde ein bei 281° schmelzender Körper erhalten, welcher von dem oben beschriebenen durch seine Eigenschaften sich unterscheidet. Er bildet körnige Krystalle, ist in Wasser weniger löslich als die Parabase, sein in Wasser sehr lösliches Hydrochlorid krystallisirt in Schuppen und seine alkoholische Lösung zeigt grünliche Fluorescenz[2]), während die oben beschriebene Base in langen Prismen krystallisirt. Ihre alkoholische Lösung fluorescirt violett[2]), ihr Hydrochlorid ist wenig in Wasser löslich und krystallisirt in Prismen. Die Hydrochloride beider Amidine werden leicht diazotirt. Die Diazokörper geben durch Kuppelung mit Phenolen und Aminen in der Nüance sehr ähnliche, Baumwolle direct färbende Azofarbstoffe, welche je nach der Natur der angewandten Componenten zwischen Gelb, Roth und Schwarz schwanken. Die Färbungen sind gegenüber chemischen Agentien ziemlich beständig, jedoch wenig lichtecht. *Hr.*

S. E. Swartz. The Action of Sodium Ethylate on Amide Bromides[3]). — Hoogewerf und van Dorp (JB. f. 1891, S. 970 und 1941) fanden, dafs bei der Bildung von Aminen aus Säurebromamiden und Aetznatron in wässeriger, oder Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung zunächst eine Umlagerung stattfindet, die der Beckmann'schen Umlagerung von Ketoximen analog ist:

$$RCONHBr \longrightarrow BrCONHR.$$

Eine directe Ersetzung von Br findet niemals statt:

$$RCONHBr + NaOCH_3 = CH_3OCONR + NaBr.$$

Da nun bei Anwendung einer wässerigen Lösung von Aetznatron oder einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat die Substanzen sich in einem mehr oder weniger ionisirten Zustande befinden, so erschien es möglich, dafs bei Vermeidung der elektrolytischen Dissociation die Umlagerung nicht stattfinden würde. Jedoch auch in äthylalkoholischer Lösung, worin die Dissociation geringer ist, fand Umlagerung statt. Beim Erhitzen von Bromsuccinimid mit trockenem Natriummethylat im Rohre auf 100° entsteht nur Succinimid. Dasselbe Resultat erhält man, wenn

[1]) Ber. 7, 1316. — [2]) Im Original: „dichroïque en vert". — [3]) Amer. Chem. J. 19, 295—319.

man kein Lösungsmittel anwendet. — Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bildet mit Benzbromamid Phenylbenzoylharnstoff. Hierbei findet wahrscheinlich zunächst Umlagerung des Benzbromamids in Bromformanilid statt. Andererseits wird das Benzbromamid durch Natriumäthylat zu Benzamid reducirt, wobei Aldehyd gebildet wird. Das Bromformanilid bildet mit Benzamid Phenylbenzoylharnstoff, $C_6H_5NHCONHCOC_6H_5$, und mit Natriumäthylat Phenylurethan, $C_6H_5NHCO_2C_2H_5$. — Paranitrobrombenzamid giebt mit Natriumäthylat das bei 128° schmelzende p-Nitrophenylurethan, ferner p-Nitrobenzamid und s-p-Nitrophenyl-p-nitrobenzoylharnstoff, $NO_2C_6H_4NHCONHCOC_6H_4NO_2$, gelbe Nadeln, Schmelzp. 256°, unlöslich in kaltem Alkohol. Mit o-Nitrobenzbromamid bildet das Natriumäthylat in alkoholischer Lösung o-Nitrophenylurethan, Schmelzp. 58°, ferner o-Nitrobenzamid und o-Nitrophenyl-o-nitrobenzoylharnstoff, $NO_2C_6H_4NHCONHCOC_6H_4NO_2$, weifse Krystalle, Schmelzp. 220°; leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig löslich in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform. — Metanitrobenzbromamid giebt mit Natriumäthylat m-Nitrophenylurethan, $C_9H_{10}N_2O_4$, gelbe Nadeln, Schmelzp. 65°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, fast unlöslich in Wasser. Ferner entstehen noch das Amid durch Reduction, sowie m-Nitranilin und m-Nitrophenyl-m-nitrobenzoylharnstoff, Schmelzp. 230°. Die einzelnen Producte treten je nach der Concentration der Lösung in verschiedenen Mengen auf. — Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Bromsuccinimid entstehen Succinimid und Succinyl-β-ureidopropionsäurediäthylester, $C_2H_5CO_2CH_2.CH_2NH.CONHCOCH_2CH_2CO_2C_2H_5$, Schmelzp. 78°. Im Allgemeinen bewirkt Natriumäthylat in verdünnter Lösung Umlagerung der Bromamide und Bildung von Urethanen und Harnstoffen, in concentrirten Lösungen hauptsächlich Reduction der Bromamide zu Säureamiden. Nach Lengfeld und Stieglitz entstehen Chlorformanilide und Phenylisocyanate leicht aus Phenylurethanen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Diese Reaction wurde auf die oben erhaltenen Nitrophenylurethane angewandt. — Aus Methyl-o-nitrophenylurethan und Phosphorpentachlorid entstand so Chlorform-o-nitranilid, $NO_2C_6H_4NHCO_2CH_3 + PCl_5 = NO_2C_6H_4NHCOCl + POCl_3 + CH_3Cl$, nadelförmige Krystalle, Schmelzp. 47°; leicht löslich in Chloroform, Benzol, Ligroin; spaltet leicht Salzsäure ab. Mit Wasser färbt sich die Lösung gelb und es entsteht o-Nitroanilin. Mit Methylalkohol bildet das Chlorformnitranilid Methyl-o-nitrophenylurethan, Schmelzp. 53°; mit Aethylalkohol entsteht o-Nitrophenylurethan, Schmelzp. 58°.

Durch Erhitzen im trockenen Luftstrome erhält man o-Nitrophenylisocyanat, $NO_2C_6H_4NCO$, weifse Nadeln, Schmelzp. 41°; löslich in Chloroform, Aether, Benzol; mit Wasser entsteht Nitranilin, mit Methyl- und Aethylalkohol die entsprechenden Urethane, mit Isopropylalkohol der Orthonitrophenylcarbaminsäureisopropylester, $NO_2C_6H_4NHCO_2C_3H_7$, gelbe Würfel, Schmelzp. 12°. Der Isobutylester, $NO_2C_6H_4NHCO_2C_4H_9$, bildet bei 13° schmelzende gelbe Krystalle. Der normale Amylester ist ein gelbes Oel, das bei — 20° erstarrt. — Glycolnitrophenylmonocarbamat, $NO_2C_6H_4NHCO_2C_2H_4OH$, bildet gelbe Krystalle vom Schmelzp. 71°. Glycol-o-nitrophenyldicarbamat, $(NO_2C_6H_4NHCO_2)_2C_2H_4$, ist ein gelber, krystallinischer Körper, Schmelzp. 160°, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Mono-o-nitrocarbanilid, $NO_2C_6H_4NHCONHC_6H_5$, entsteht beim Vermischen von o-Phenylisocyanat mit Anilin in ätherischer Lösung, farblose Krystalle, Schmelzp. 170°; fast unlöslich in Aether, Ligroin und kaltem Alkohol, leicht löslich in heifsem Alkohol. Orthonitrophenylharnstoff, $NO_2C_6H_4NHCONH_2$, entsteht durch Sättigen einer ätherischen Lösung von o-Nitrophenylisocyanat mit trockenem Ammoniakgas, Schmelzp. 181°. Durch die Einwirkung von o-Toluidin auf o-Nitrophenylisocyanat in ätherischer Lösung entsteht s-o-Nitrophenyl-o-toluylharnstoff, $NO_2C_6H_4NHCONHC_6H_4CH_3$, Schmelzp. 189°. Die dialkylirten Amine reagiren mit o-Nitrophenylisocyanat nur beim Erwärmen. Die entstehenden Verbindungen sind gelbe Oele. — Dimethyl-o-nitrophenylharnstoff, $(CH_3)_2NCONHC_6H_4NO_2$, entsteht durch Erwärmen von Dimethylamin mit einer ätherischen Lösung von o-Nitrophenylisocyanat, gelbes Oel. Aehnlich entstehen Diäthyl-, Dipropyl-, Dibutyl- und Diamyl-o-nitrophenylharnstoff. — Chloroform-p-nitranilid, $NO_2C_6H_4NHCOCl$, entsteht durch Behandeln von Methyl-p-nitrophenylurethan mit Phosphorpentachlorid; weifse, zu Thränen reizende Masse, die bei 44° unter Salzsäureabspaltung zu schmelzen beginnt, bei 75° alle Salzsäure verliert und in p-Nitrophenylisocyanat übergeht. Mit Alkoholen entstehen die betreffenden Urethane, mit Ammoniak und Anilin Harnstoffe. — p-Nitrophenylisocyanat, $NO_2C_6H_4NCO$, bildet weifse Nadeln, Schmelzp. 44°, wird durch Wasser in Nitranilin, durch Alkohole in Urethane, durch Amine in Harnstoffe verwandelt. Durch Stehen wird es polymerisirt. — Isopropyl-p-nitrophenylurethan, $NO_2C_6H_4NHCOC_3H_7$, Schmelzp. 78°. — Isobutyl-p-nitrophenylurethan schmilzt bei 62°. — p-Nitrocarbanilid, $NO_2C_6H_4NHCONHC_6H_5$, entsteht, wenn man eine ätherische Lösung von p-Nitrophenylisocyanat mit Anilin vermischt, Schmelzp. 209°. *Bru.*

Ira Remsen. The Hydrolysis of Acid Amides[1]). — Vor mehreren Jahren hat der Verfasser gezeigt, dafs eine nicht oxydirbare Gruppe, die sich in Orthostellung zu einer oxydirbaren befindet, letztere vor der Einwirkung von Chromsäure schützt; in Meta- und Parastellung dagegen findet Oxydation statt. Analog ist das Verhalten der drei Nitrobenzamide gegen Säuren. Versuche, die mit halbnormaler Salzsäure ausgeführt wurden, zeigten, dafs das o-Nitrobenzamid nur zu etwa 6 Proc. in das Ammoniumsalz übergeführt wurde in einer Zeit, die hinreichte, um Meta- und Paranitrobenzamid fast vollkommen zu hydrolysiren. Weiter soll geprüft werden, ob der Einfluſs aller in Orthostellung befindlichen Gruppen auf die Hydrolyse von Säureamiden derselbe ist und inwieweit sich event. die verschiedenen Atomgruppen in diesem Einfluſs unterscheiden. *Bru.*

Otto Folin. On Urethanes[2]). — Verfasser versuchte zunächst festzustellen, ob bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Säureamidbromide stets eine Umlagerung stattfindet unter Bildung von Urethanen, gemäfs der Gleichung: $RCONHBr + NaOCH_3 = RNHCOOCH_3 + NaBr$, oder ob es möglich ist, durch Einführung von positiven oder negativen Gruppen in das Radical R die Umlagerung zu vermeiden und so durch directe Substitution zu Hydroxylaminderivaten zu gelangen. Ferner wurde die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Urethane und von Phosphorpentachlorid und Phosgen auf Urethane geprüft. — Natriummethylat giebt mit Benzbromamid nur Phenylcarbaminsäuremethylester, $C_6H_5NHCO_2CH_3$, Schmelzp. 47°. Methylbenzhydroxamat, $C_6H_5CONHOCH_3$, entstand nicht. Ebenso giebt m-Nitrobenzbromamid mit Natriummethylat nur m-Nitrophenylcarbaminsäuremethylester, $NO_2C_6H_4NHCOOCH_3$, gelbe Octaëder, Schmelzp. 147 bis 149°. Orthonitrobenzbromamid und Natriummethylat giebt o-Nitrophenylcarbaminsäuremethylester, $C_8H_8N_2O_4$, grüngelbe Krystalle, Schmelzp. 53°. Wendet man bei der letzten Reaction statt Wasserbadtemperatur eine solche von 30° an, so entsteht o-Nitrophenyl-o-nitrobenzoylharnstoff, $NO_2C_6H_4NHCONHCOC_6H_4NO_2$, vom Schmelzp. 220°. Dieser Körper ist identisch mit dem von Swartz (dieser JB., S. 1976) erhaltenen Product. Das nach der Hoogewerf und van Dorp'schen Methode aus m-Brombenzamid hergestellte m-Brombenzbromamid, $BrC_6H_4CONHBr$, Schmelzp. 105°, giebt mit Natriummethylat m-Bromphenylcarbaminsäuremethylester, $BrC_6H_4NHCOOCH_3$,

[1]) Amer. Chem. J. 19, 319—321. — [2]) Daselbst, S. 323—352.

weifse Krystalle, Schmelzp. 84,5 bis 85,5°. Die Einführung saurer Gruppen hindert also die Umlagerung nicht, es wurde daher der Einfluſs basischer Substituenten geprüft. Aus p-Diäthylamidobenzamid, $(C_2H_5)_2NC_6H_4CONH_2$, Schmelzp. 136 bis 137°, und p-Dimethylamidobenzamid, gelbe Nadeln, Schmelzp. 75 bis 76°, waren die betreffenden Amidbromide nicht zu erhalten, in Folge dessen konnte auch die Einwirkung von Natriummethylat nicht geprüft werden. Ebenso wenig konnte ein Bromamid aus m-Amidobenzamid erhalten werden. Um die Einwirkung von Natriummethylat auf ein aliphatisches Säurebromamid zu prüfen, wurde nach der Methode Stieglitz-Lengfeld dargestelltes Carbomethoxy-β-amidopropionbromamid, $CH_3O_2CNHCH_2CH_2CONHBr$, mit Natriummethylat behandelt. Es entstand nur der Dimethylester der Aethylendicarbonsäure, $CH_3O_2CNHCH_2CH_2NHCO_2CH_3$, Schmelzp. 132 bis 133°, aber kein Hydroxylaminderivat. — Phosphorpentachlorid reagirt mit Urethanen nach der Gleichung: $RNHCOOC_2H_5 + PbCl_5 = RNHCOCl + C_2H_5Cl + POCl_3$. Die Ausbeute an Chlorformanilid wird erhöht, wenn man in die Chloroformlösung, in der die Reaction stattfindet, Salzsäure einleitet. Hierdurch wird die Abspaltung von Salzsäure und die Bildung von Isocyanaten vermieden. Man erhält so 60 Proc. der theoretischen Ausbeute an Chlorformanilid. Aus m-Nitrophenylurethan entsteht mit Phosphorpentachlorid Chlorform-m-nitranilid, $NO_2C_6H_4NHCOCl$, farblose Krystalle, Schmelzp. 102° (unter Zersetzung). Mit Ammoniak reagirt diese Verbindung heftig unter Bildung von m-Nitrophenylharnstoff, $NO_2C_6H_4NHCONH_2$, gelbe Nadeln oder Tafeln, Schmelzp. 195°. Erhitzt man das Chlorform-m-nitranilid in trockenem Luftstrome, so entweicht Salzsäure und m-Nitrophenylisocyanat, $NO_2C_6H_4NCO$, bleibt als geruchlose, weifse Masse zurück, Schmelzp. 49 bis 50°. Diese Verbindung giebt analog dem Phenylisocyanat Additionsproducte; so entsteht z. B. mit Methylalkohol das Methyl-m-nitrophenylurethan, Schmelzp. 148°, mit Aethylalkohol die betreffende Aethylverbindung, Schmelzp. 63°. Erhitzt man m-Nitrophenylisocyanat mit m-Nitrobenzamid auf 150°, so entsteht m-Nitrophenyl-m-nitrobenzoylharnstoff, $NO_2C_6H_4NHCONHCOC_6H_4NO_2$, Schmelzp. 230°. Aus m-Bromphenylurethan und Phosphorpentachlorid entsteht m-Bromphenylharnstoffchlorid, $BrC_6H_4NHCOCl$, das mit Ammoniak m-Bromphenylharnstoff, $BrC_6H_4NHCONH_2$, giebt; weifse Nadeln, Schmelzp. 164 bis 165°. Urethan selbst giebt mit Phosphorpentachlorid neben Aethylchlorid eine Flüssigkeit, die vielleicht Carbaminsäurechlorid enthält. Chlorformamid entsteht nicht, sondern wahr-

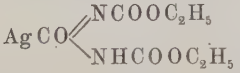
scheinlich Phosphorsäurederivate desselben. Behandelt man das Destillat des Reactionsproductes von Urethan mit Phosphorpentachlorid mit Urethan, so entsteht Allophansäureester, $C_4H_8N_2O_3$, Schmelzp. 192°. Dieser Ester entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Urethan. Da das in dem Reactionsproducte von Urethan und Phosphorpentachlorid befindliche, schwer zu beseitigende Phosphoroxychlorid die Untersuchung sehr erschwert, so wurde die Einwirkung von Phosgen auf Urethan studirt. 5 g Phosgen wurden mit 4 g Urethan im geschlossenen Rohre eine halbe Stunde auf 75° erhitzt. Salzsäure und Chloräthyl entwich und durch Ligroin wurde aus der Lösung des Productes in Chloroform ein Oel gefällt, das wahrscheinlich Chlorformylurethan enthielt. Die Bildung desselben kann man sich folgendermafsen vorstellen: $NH_2COOC_2H_5 + COCl_2 = ClCONHCOOC_2H_5 + HCl$. Mit Anilin giebt das Oel Phenylallophansäureester, Schmelzp. 106°: $C_2H_5COONHCOCl + NH_2C_6H_5 = C_2H_5O_2CHNOCHNC_6H_5 + HCl$. Da ein Gemisch von Urethan, Phosgen und Anilin keinen Phenylallophansäureester giebt, mufs in dem öligen Reactionsproducte von Urethan und Phosgen Chlorformylurethan vorhanden sein. Dieser Schlufs ist auch dadurch gerechtfertigt, dafs das Oel mit Ammoniak viel Allophansäureester giebt: $C_2H_5CO_2NHCOCl + NH_3 = C_2H_5CO_2NHCONH_2 + HCl$. Dieser Ester findet sich auch in kleinen Mengen in dem Reactionsproducte von Urethan und Phosgen; seine Bildung erfolgt hier wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$NH_2COOC_2H_5 + COCl_2 = NH_2COCl + CO_2 + ClC_2H_5$$
$$NH_2COCl + H_2NCOOC_2H_5 = NH_2COHNCOOC_2H_5 + HCl.$$

Als ferneres Product entsteht bei der Reaction von Urethan mit Phosgen das Carbonyldiurethan:

$$COCl_2 + NH_2COOC_2H_5 = ClCONHCOOC_2H_5 + HCl$$
$$NH_2COOC_2H_5 + ClCONHCOOC_2H_5 = CO(NHCOOC_2H_5)_2 + HCl.$$

Das Carbonyldiurethan, das in gröfserer Ausbeute entsteht, wenn man Phosgen mit 2 Mol. Urethan auf 85° erhitzt, bildet weifse Tafeln vom Schmelzp. 107°; leicht löslich in Alkalien, heifsem Wasser und allen organischen Lösungsmitteln aufser Ligroin. Aus der alkalischen Lösung entsteht mit Silbernitrat eine Verbindung mit 1 At. Silber:



eine solche mit 2 At. Silber herzustellen, gelang nicht. *Bru.*

Victor Meyer. Ueber die Esterbildung einfach substituirter Benzoësäuren [1]). — Verfasser weist darauf hin, dafs aus seinen früheren Versuchen über diorthosubstituirte Benzoësäuren zu erwarten war, dafs die in Orthostellung substituirten Benzoësäuren sich langsamer esterificiren lassen als ihre isomeren. Dies wurde durch eine eingehende Untersuchung von Kellas (siehe nachstehendes Referat) bestätigt; aus dieser Untersuchung ergab sich ferner, dafs häufig die Esterificirungsgeschwindigkeiten der Meta- und Parasäuren gleich sind, und dafs auch die Molekulargröfse der Säuren (aber nur beim Vergleich analoger Substituenten, z. B. der drei Halogene) auf die Geschwindigkeit der Esterbildung von Einfluſs ist. *Br.*

A. M. Kellas. Ueber die Esterificirungsgeschwindigkeit der monosubstituirten Benzoësäuren und die Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester [2]). — Das Thema wird wesentlich von drei Gesichtspunkten aus behandelt: Es handelte sich um die Feststellung des Einflusses, den die Substitution in ortho-, meta- und para-Stellung, die Art der substituirenden Atome und Radicale und schliefslich der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Esterificirung aromatischer Säuren und der Verseifung ihrer Ester ausübt; untersucht wurden Ortho-, Meta- und Para-Toluylsäure, Ortho-, Meta- und Para-Nitro-, Chlor-, Brom-, Jod- und Oxybenzoësäure. Die Esterification wurde mit alkoholischer Salzsäure, die Verseifung mit alkoholischem Kali bewirkt. Es wurden nicht die Geschwindigkeitsconstanten als solche ermittelt, sondern nur die Ergebnisse jeder Versuchsreihe mit einander verglichen. In Bezug auf die Esterification ergab sich, dafs im Allgemeinen die orthosubstituirten Säuren langsamer in die Ester übergeführt werden als die analogen meta- und para-Säuren; die Geschwindigkeiten der beiden letzteren sind einander ungefähr gleich; dieses Verhältnifs bleibt bei allen untersuchten Temperaturen (von 0 bis 51°) dasselbe. Aus den Versuchen über den Einfluſs der Substituenten auf die Esterificationsgeschwindigkeit ergab sich als einziges, regelmäfsig wiederkehrendes Resultat, dafs die bromsubstituirten Säuren in Bezug auf die Geschwindigkeit zwischen den chlor- und jodsubstituirten liegen. Was die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester aromatischer Säuren anbelangt, so steht sie in keinem directen oder umgekehrten Verhältnifs zu ihrer Bildungsgeschwindigkeit: die Analogie geht nur so weit, dafs die Ester der ortho-Säuren langsamer verseift werden, als die der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **24**, 219—220. — [2]) Daselbst, S. 221—251.

meta- und para-Säuren, und dafs die Bromverbindungen in Bezug auf ihre Verseifungsgeschwindigkeit in der Mitte stehen zwischen den Chlor- und den Jodverbindungen. Neu dargestellt wurden gelegentlich dieser Untersuchung folgende Körper: o-Nitrobenzoësäuremethylester (Siedep. 169° bei 19 mm), o-Chlorbenzoësäuremethylester (Siedep. 229 bis 230°), m-Chlorbenzoësäuremethylester (Schmelzp. 21°, Siedep. 114° bei 18 mm), m-Jodbenzoësäuremethylester (Schmelzp. 54 bis 55°, Siedep. 149 bis 150° bei 18 mm), o-Toluylsäuremethylester (Siedep. 207 bis 208°), m-Toluylsäuremethylester (Siedep. 214 bis 215°). *Br.*

John J. Sudborough, Percy G. Jackson und Lorenzo L. Lloyd [1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Hydrolyse substituirter Benzamide.* Folgende Benzamide: o-, m- und p-Monobrombenzamid, 2:4-, 2:6- und 2:5-Dibrombenzamid, 2:4:6- und 3:4:5-Tribrombenzamid, 2:4:6-Trichlorbenzamid, 2:4:6-Trimethylbenzamid und Mesitylacetamid wurden von ihnen untersucht und jedesmal die Menge des Amids bestimmt, welches durch Erhitzen mit Schwefelsäure von verschiedener Stärke bei bestimmter Temperatur in Säure übergeführt wurde. Gewöhnlich wurden 0,5 g Amid mit 20 bis 25 ccm Schwefelsäure im geschlossenen Rohre verschieden lange Zeit auf bestimmte Temperatur erhitzt. Neu dargestellt wurden von den Amiden folgende: *3:5-Dibrombenzamid*, $C_6H_3Br_2CONH_2$ ($CONH_2 : Br_2 = 1:3:5$), durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf 3:5-Dibrombenzoësäurechlorid erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol, in farblosen, bei 187° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslichen, in siedendem Wasser dagegen nur wenig löslichen Nadeln. Das *symmetrische Tribrombenzonitril*, $C_6H_2Br_3CN$ ($CN : Br_3 = 1:2:4:6$), wurde, wie schon früher [2]) beschrieben, aus dem symmetrischen Tribromanilin mittelst der Sandmeyer'schen Reaction dargestellt und dabei für rathsam gefunden, nach dem Diazotiren und vor dem Zusatze zu der Kupfercyanürcyankaliumlösung von dem unveränderten Tribromanilin abzufiltriren. Die durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung entfärbte Verbindung bildet kleine, farblose, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösliche, bei 127° schmelzende Nadeln und wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Schwefelsäure von 50 Proc. im geschlossenen Rohre auf 160° in das *symmetrische Tribrombenzamid*, $C_6H_2Br_3CONH_2$, umgewandelt, welches in kleinen farblosen Nadeln oder harten Prismen krystalli-

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 229—234. — [2]) Ber. **27**, 513.

sirt, bei 193 bis 194° schmilzt und sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in siedendem und fast nicht in kaltem Wasser löst. Das *unsymmetrische Tribrombenzamid*, $CONH_2 : Br_3 = 1:3:4:5$, wurde aus der 3:4:5-Tribrombenzoësäure gewonnen, deren Darstellung ebenfalls schon früher (l. c.) beschrieben, wobei zu bemerken ist, dafs für die Zersetzung des Natriumnitrits besser Salzsäure an Stelle der Schwefelsäure verwendet wird. Die Säure wird mittelst Phosphorpentachlorids in das Chlorid und dieses durch Behandeln mit concentrirtem Ammoniak in das feine, farblose, seideglänzende, bei 199 bis 200° schmelzende, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser schwer lösliche Nadeln bildende *Amid* übergeführt. Das symmetrische *Trichlorbenzonitril*, $C_6H_2Cl_3CN$ ($CN : Cl_3 = 1:2:4:6$), wurde derart erhalten, dafs Anilin durch Sättigen in essigsaurer Lösung mit Chlor in Trichloranilin übergeführt, dieses in der Kälte diazotirt und danach in eine 60° warme Kupfercyanürcyankaliumlösung (10 g 98proc. Cyankalium, 9,5 g Kupfersulfat, 60 g Wasser) eingetragen wurde. Nach 12stündigem Stehen wurde das gefällte Nitril mit Aether extrahirt, der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand in Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So erhalten, bildet das Nitril farblose, seideglänzende, bei 75° schmelzende, in Alkohol und Aether äufserst leicht, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 80 Proc. auf 160° wird es in das *2:4:6-Trichlorbenzamid* umgewandelt, welches aus siedendem Wasser in farblosen, glänzenden, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser ziemlich leicht löslichen, bei 177° schmelzenden Tafeln krystallisirt. *Mesitylacetamid*, $C_6H_2(CH_3)_3CH_2CONH_2$ [$CH_3CONH_2 : (CH_3)_3 = 1:2:4:6$], endlich wurde durch Ueberführung der Mesitylessigsäure in das Chlorid und Behandeln desselben mit Ammoniak in langen, feinen, seideglänzenden, bei 209 bis 210° schmelzenden Nadeln erhalten und seine Identität mit der von Claus[1]) beschriebenen Verbindung nachgewiesen. Die Resultate der Hydrolyse dieser Säureamide sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

[1]) JB. f. 1890, S. 1321.

	Stärke der angewandten Schwefelsäure	Volumen der Schwefelsäure	Temperatur	Zeit	Gewicht des angewandten Amids	Gewicht der gebildeten Säure	In Säure umgewandeltes Amid
	Proc.	ccm			Gramm	Gramm	Proc.
o-Monobrombenzamid .	30	20	Siedep.	15 Min.	0,5	0,126	25,07
o-Monobrombenzamid .	50	20	„	30 „	0,5	0,411	81,79
m-Monobrombenzamid	30	20	„	5 „	0,5	0,335	66,66
m-Monobrombenzamid	30	20	„	15 „	0,5	0,4985	99,20
m-Monobrombenzamid	30	20	„	30 „	0,5	0,499	99,30
p-Monobrombenzamid .	30	20	„	15 „	0,5	0,4056	80,71
p-Monobrombenzamid .	30	20	„	30 „	0,5	0,4986	99,22
3 : 5-Dibrombenzamid .	50	20	„	30 „	0,5	0,125	24,91
3 : 5-Dibrombenzamid .	50	20	„	2 Stdn.	0,5	0,255	50,81
3 : 5-Dibrombenzamid .	75	25	160°	7 „	0,5	0,487	97,05
3 : 5-Dibrombenzamid .	75	25	160°	7 „	0,5	0,4739	94,44
2 : 4-Dibrombenzamid .	75	25	160°	3 „	0,5	0,4718	94,02
2 : 4-Dibrombenzamid .	75	25	160°	7 „	0,5	0,498	99,24
2 : 6-Dibrombenzamid .	75	25	160°	7 „	0,5	0,058	11,56
2 : 6-Dibrombenzamid .	75	25	160–170°	3 „	0,5	0,0626	12,47
3 : 4 : 5-Tribrombenzamid	75	25	160°	7 „	0,5	0,4703	93,80
2 : 4 : 6-Tribrombenzamid	75	25	160°	3 „	0,5	0,023	4,59
2 : 4 : 6-Tribrombenzamid	75	25	160°	7 „	0,5	0,022	4,39
2 : 4 : 6-Trichlorbenzamid	75	25	160°	7 „	0,5	0,242	48,18
Mesitylacetamid . . .	30	25	Siedep.	15 Min.	0,5	0,1752	34,85
Mesitylacetamid . . .	30	5	„	2 Stdn.	0,1	0,073	72,59

Das Verhalten dieser Säureamide gegen hydrolysirende Agentien ist, wie die Tabelle zeigt, aufserordentlich charakteristisch. Von den drei Monobrombenzamiden ist die Orthoverbindung etwas beständiger als die beiden anderen. Von den Di- und Tribrombenzamiden sind diejenigen, welche die Bromatome in den Orthostellungen haben, sehr beständig, indem sie beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 75 Proc. auf 160° nur 4 bis 12 Proc. Säure geben, während die isomeren Amide, in welchen die beiden Orthostellungen nicht substituirt sind, unter gleichen Bedingungen über 90 Proc. Säure liefern. Hierzu kommt noch, dafs das 2 : 4 : 6-Tribrombenzamid noch beständiger ist als das 2 : 6-Dibrombenzamid, obgleich beide orthosubstituirte Verbindungen sind. Die Einführung einer dritten substituirenden Gruppe scheint demnach, auch wenn die beiden Orthostellungen schon besetzt sind, das Amid schwerer hydrolysirbar zu machen. Das 2 : 4 : 6-Trichlorbenzamid ist schwer hydrolysirbar, aber nicht annähernd so schwer, wie die

correspondirende Bromverbindung. Der Procefs der Hydrolyse des Mesitylacetamids konnte nicht genau verfolgt werden, da das Amid durch die Schwefelsäure vollständig zerstört wurde. *Wt.*

Th. Pfeiffer und Wilh. Eber. Beitrag zur Frage über die Bildung der Hippursäure im thierischen Organismus[1]). — Als Versuchsobject diente ein zehnjähriges Pferd, welches mit bestimmten Stoffen gefüttert wurde und dessen Harn insbesondere auf Hippursäure und Aetherschwefelsäure genau quantitativ untersucht wurde. Pfeiffer und Eber kommen zu den Schlufsfolgerungen, dafs die Eiweifsfäulnifs unmöglich die einzige Quelle für den stickstofffreien Componenten der Hippursäure darstellt; dafs die resorbirten Pentosen auf die Hippursäurebildung von erheblichem Einflufs sind; dafs Störungen der Hippursäurebildung entweder auf eine Verminderung bestimmter, bislang unbekannter Zersetzungsvorgänge im Darme (vielleicht im Zusammenhang mit der Celluloseverdauung) oder auf Stoffwechselvorgänge *nach* der Darmresorption zurückzuführen sind. *Wr.*

L. van Scherpenzeel. Das Nitril der p-Chlorbenzoësäure[2]). — Dieses bisher noch nicht bekannte Nitril wurde dargestellt durch Diazotirung von p-Chloranilin und Behandeln der Diazoverbindung mit einer Lösung von Kupferkaliumcyanür bei etwa 90°. Das mit Wasserdampf übergetriebene *Nitril* stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine, weifse Nadeln vom Schmelzp. 90° dar. Es destillirt ohne Zersetzung unter 750 mm Druck bei 223°, ist sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Die aus dem Nitril durch Erhitzen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure erhaltene p-Chlorbenzoësäure schmilzt bei 234 bis 235°, das durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit concentrirter Salzsäure erhaltene Amid bei 175°. *Hr.*

H. L. Wheeler and B. W. McFarland. On the Preparation of Metabrombenzoic Acid and of Metabromnitrobenzene[3]). — Bei den nachfolgenden Versuchen wurde metallisches Eisen als Bromüberträger angewandt. Substanzen, die sonst nur im geschlossenen Rohre zu bromiren sind, lassen sich mit Hülfe metallischen Eisens mit Leichtigkeit in die Bromproducte verwandeln. Um Metabrombenzoësäure herzustellen, erhitzt man 20 g Benzoësäure mit 6 g Eisendraht in einem Kolben mit Rückflufskühler auf 170° und läfst dann tropfenweise 48 g Brom zufliefsen unter langsamem Erwärmen auf 260°. Darauf löst man die Masse in Natronlauge,

[1]) Landw. Vers.-Stat. **49**, 97—144. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 113—115. — [3]) Amer. Chem. J. **19**, 363—367.

filtrirt vom Eisen und Eisenhydroxyd ab und fällt die m-Brombenzoësäure mit Salzsäure; Schmelzp. 152 bis 153° aus 50 proc. Alkohol. Beim Erhitzen von 5 g Benzoësäure mit 2 g Eisen und 37,4 g Brom im geschlossenen Rohre auf 225° während fünf Stunden entstand nur Perbrombenzol, C_6Br_6. Um m-Nitrobrombenzoësäure herzustellen, wurden 30 g Nitrobenzol mit 3 g Eisen am Rückflufskühler auf 120° im Oelbade erhitzt und darauf langsam 60 g Brom hinzugefügt. Man erhält so 85 Proc. der theoretischen Ausbeute. Paradichlorbenzol für sich reagirt nicht mit Brom; setzt man dagegen zu dem Gemisch etwas Eisen, so findet sofort Reaction unter Bromwasserstoffentwickelung statt und die Masse erstarrt. Aus absolutem Alkohol erhält man schöne, farblose Nadeln oder Prismen von 1-4-Dichlor-2-5-dibrombenzol (?). Die Substanz schmilzt bei 148° und wird weder durch heifse Salpetersäure, noch durch Schmelzen mit Alkali angegriffen. *Bru.*

Rud. Wegscheider[1]) berichtete über die *Darstellung der s-Tribrombenzoësäure aus s-Tribromanilin* nach dem von Sudborough[2]) angegebenen Verfahren. Er wies nach, dafs bei dieser Darstellung der s-Tribrombenzoësäure aus s-Tribromanilin als Nebenproducte ein Harz, Monochlor-s-tribrombenzol und s-Trichloranilin in erheblicher Menge entstehen. Das s-Trichloranilin verdankt seine Entstehung wohl der Einwirkung des Kupferchlorürs oder wahrscheinlicher noch der der Salzsäure auf das Tribromanilin. Durch vorsichtiges, langsames Diazotiren kann die Ausbeute an s-Tribrombenzoësäure zwar nicht viel, aber doch etwas gesteigert werden. Das gebildete Nitril wird bei 200° durch Salzsäure vollständig verseift. Der Schmelzpunkt des *s-Tribromanilins* wurde bei 120 bis 121°, der der *s-Tribrombenzoësäure* bei 188 bis 189°, der des *Monochlor-s-tribrombenzols* bei 87 bis 88° und der des *s-Trichloranilins* bei 75 bis 77° gefunden. Das s-Trichloranilin läfst sich aus benzolischer Lösung als *Chlorhydrat* ausfällen. *Wt.*

H. Kretzer[3]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Jodosobenzoësäuren*. Er erhielt die *Trijod-m-amidobenzoësäure*, $C_7H_4O_2NJ_3$, durch Behandeln einer mit concentrirter Salzsäure (200 ccm) versetzten Lösung von m-Amidobenzoësäure (10 g) in 2 Litern Wasser mit einem mit Wasser auf 1 Liter verdünnten Gemisch einer Lösung von Jod (16 g) in Kalilauge und von Jodsäure (4 g) in Wasser bei 30°. Die in Form bräunlicher, glänzender Nadeln

[1]) Monatsh. Chem. **18**, 212. — [2]) Ber. **27**, 513. — [3]) Ber. **30**, 1943.

sich ausscheidende Säure wird durch Lösen in sehr verdünntem Ammoniakwasser und Fällen mit wässeriger, schwefliger Säure gereinigt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in farblosen, derben Blättchen oder sehr zarten, seideglänzenden Nadeln gewonnen, welche unter vollkommener Zersetzung bei 196° schmelzen und in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem Wasser etwas leichter löslich sind. Die in concentrirter Salzsäure (50 ccm) möglichst fein suspendirte Trijodamidobenzoësäure (10 g) wurde mit einer concentrirten Lösung von 2 g Natriumnitrit diazotirt, durch Behandeln mit einer mit Eis gekühlten Lösung von Zinnchlorür (20 g) in concentrirter Salzsäure (12 ccm) in die Hydrazinverbindung und diese durch Eintragen in eine siedende Lösung von Eisenchlorid (30 g) in Wasser (ca. 60 ccm) in die *Trijodchlorbenzoësäure*, $C_7H_2J_3ClO_2$, übergeführt, welche aus Wasser in weifsen, filzigen Nadeln, aus Alkohol in lebhaft glänzenden, zarten Blättchen krystallisirt, unter Zersetzung bei 226° schmilzt und in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leichter löslich ist. Dieselbe liefs sich nicht (Behandeln mit Salzsäure und Alkohol) esterificiren, wodurch bewiesen wird, dafs eine in den beiden Orthostellungen durch Jod substituirte Benzoësäure nach der angegebenen Methode nicht esterificirbar ist. Sowohl bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure, als auch mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung lieferte die Trijodchlorbenzoësäure eine active, aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod abscheidende Säure. Die so erhaltene *Dijodjodosochlorbenzoësäure* ist in Wasser fast nicht, in Aether schwer, in Alkohol leichter löslich, schmilzt unter lebhafter Gasentwickelung bei 206°, oxydirt schweflige Säure zu Schwefelsäure, entwickelt mit Salzsäure erwärmt Chlor, verpufft beim Erhitzen im Tiegel und liefert bei der Reduction die reine Trijodchlorbenzoësäure zurück. Eine höher oxydirte Säure, etwa mit zwei Jodosogruppen, zu erhalten, gelang nicht, was dafür spricht, dafs eine in den beiden Orthostellungen durch Jod substituirte Benzoësäure bei der directen Oxydation nur ein Sauerstoffatom aufnimmt. Wird in die in Chloroform suspendirte Trijodchlorbenzoësäure Chlor eingeleitet, so erhält man bei kurzem Einleiten *Trijodchlorbenzoësäuredichlorid*, $C_7H_2J_3ClO_2Cl_2$, als gelbes, schwach nach Chlor riechendes, bei ca. 204° unter Gasentwickelung schmelzendes Pulver und beim längeren Einleiten von Chlor *Trijodchlorbenzoësäuretetrachlorid*, $C_2H_2J_3ClO_2Cl_4$, als dunkelgelbes, stark nach Chlor riechendes, sehr unbeständiges, bei 206° unter Gasentwickelung schmelzendes Pulver. Ein Hexachlorid der Säure konnte nicht erhalten werden. *Wt.*

A. Einhorn[1]) stellte gemeinsam mit A. Gernsheim und Benj. S. Bull *Derivate* der von ihm[2]) und A. Meyenberg durch Behandeln der Anthranilsäure mit Natrium in amylalkoholischer Lösung gewonnenen *Hexahydroanthranilsäure* dar. Sie erhielten die *o-Urethanhexahydrobenzoësäure*, $C_{10}H_{17}NO_4$, durch Behandeln einer mit Eis gekühlten Lösung von Hexahydroanthranilsäure (2 g) in verdünnter Natronlauge mit Chlorkohlensäure-Aethyläther (4 g) und Ansäuern mit Salzsäure in weifsen, bei 158,5° schmelzenden, in siedendem Wasser, Essigäther, Aether, Aceton und Benzol löslichen Nadeln. Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure gewonnene *Aethyläther*, $C_{12}H_{21}O_4N$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in strahlenförmig angeordneten, bei 59 bis 60° schmelzenden Nadeln. Die in analoger Weise durch Behandeln der Hexahydroanthranilsäure mit Benzoylchlorid dargestellte *Benzoylhexahydroanthranilsäure*, $C_{14}H_{17}NO_3$, bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, farblose, bei 220 bis 221° schmelzende Nadeln. Der *Aethyläther*, $C_{16}H_{21}NO_3$, wird aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in Nadeln vom Schmelzp. 131° erhalten. Der durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf den Hexahydroanthranilsäure-Aethyläther gewonnene *Benzolsulfonhexahydroanthranilsäure-Aethyläther*, $C_{15}H_{21}O_4NS$, krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in wohl ausgebildeten, weifsen, kleinen, glasglänzenden, bei 93° schmelzenden, in Wasser nicht, in Benzol, Alkohol und Essigäther sehr leicht, in verdünnter Natronlauge löslichen Prismen. Die Versuche, die Hexahydroanthranilsäure oder ihren Ester zu bromiren, blieben erfolglos. Bei der Einwirkung von Silbernitrit auf den Hexahydroanthranilsäure-Aethyläther in Gegenwart von Aether nach den Angaben von Curtius[3]) erhält man weder ein Nitrit noch einen hydroaromatischen Diazoester, sondern es bildet sich der Hexahydrosalicylsäure-Aethyläther. Beim Behandeln des Hexahydroanthranilsäure-Aethyläthers mit Nitrosobenzol entsteht gemäfs den Beobachtungen von Bamberger[4]) Azoxybenzol. Das *Platin-* und *Golddoppelsalz der Hexahydroanthranilsäure*, von denen das erstere ein blafsgelbes, das letztere ein grünstichig gelbes, krystallinisches Pulver darstellt, sind in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich. Das *Platindoppelsalz des Hexahydroanthranilsäure-Aethyläthers*, $C_{18}H_{36}N_2O_4PtCl_6$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur angesäuerten Lösung des Est ersin orangefarbenen, glimmerähnlichen,

[1]) Ann. Chem. **295**, 187, 201, 203. — [2]) Ber. **27**, 2470. — [3]) JB. f. 1883, S. 1040 f.; siehe auch Ber. **16**, 2230. — [4]) JB. f. 1896, S. 1919; Ber. **29**, 103.

bei 219 bis 220° schmelzenden, in Alkohol schwer, in kaltem Wasser fast gar nicht, in siedendem Wasser löslichen Schuppen aus. Beim Stehen an der Luft verwandelt sich der Hexahydroanthranilsäure-Aethyläther langsam fast vollständig in Hexahydroanthranilsäure. Die analog der von Jourdan[1]) aus α-Dinitrochlorbenzol und Anthranilsäure erhaltenen Dinitrodiphenylamincarbonsäure durch 1½ stündiges Kochen eines Gemisches von Hexahydroanthranilsäure (1 g), Dinitrochlorbenzol (1,72 g), Pottasche (0,96 g) und Weingeist (30 ccm) unter Zusatz von Wasser gewonnene *o-p-Dinitrophenylhexahydrophenylamin-o-carbonsäure*, $C_{13}H_{15}N_3O_6$, bildet, aus einem Gemisch von heifsem Weingeist und etwas Eisessig krystallisirt, feinkörnige, orangefarbene, bei 241° schmelzende Krystalle. Der *Aethyläther*, $C_{15}H_{19}N_3O_6$, wird aus einem Gemisch von Methyl- und Aethylalkohol in strahlenförmig gruppirten, bei 136 bis 137° schmelzenden Nadeln von grünstichig gelber Farbe erhalten. *o-Phenylthiouraminohexahydrobenzoësäure-Aethyläther*, $C_{16}H_{22}N_2O_2S$, durch Behandeln des Hexahydroanthranilsäure-Aethyläthers (1 g) in Acetonlösung mit Phenylsenföl (0,79 g) dargestellt, krystallisirt aus einem Gemisch von Aceton und Ligroin in mikroskopischen, bei 162 bis 163° schmelzenden Nadeln. Durch circa 10 stündiges Kochen mit Schwefelkohlenstoff (5 g) und absolutem Alkohol (5 g) wird der Hexahydroanthranilsäure-Aethyläther (2 g) in den weifse, bei 123° erweichende und bei 133° schmelzende Nadeln bildenden *o-Thioharnstoffhexahydrobenzoësäure-Aethyläther*, $C_{10}H_{32}N_2O_4S$, umgewandelt. *Hexahydroanthranilsäureamid*, $C_7H_{14}N_2O$, durch langsames Erhitzen von Hexahydroanthranilsäure-Aethyläther (10 g) mit bei 0° gesättigtem, methylalkoholischem Ammoniak (20 g) im geschlossenen Rohre innerhalb 1½ Stunden auf 145° und 7 stündiges Erhalten des Gemisches bei dieser Temperatur neben etwas Tetrahydrobenzoësäure-Aethyläther gewonnen, krystallisirt aus absolutem Alkohol in verfilzten, in Aether, Benzol und Essigäther nicht, in Wasser äufserst leicht löslichen, Curcumapapier bräunenden, bei 153,5° schmelzenden Nadeln. Das *Platindoppelsalz*, $[C_6H_{10}(-NH_2.HCl, -CONH_2)]_2.PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur abgekühlten, angesäuerten Amidlösung in blafs orangefarbenen, schuppigen, bei 234 bis 237° verpuffenden, in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser leichter löslichen Kryställchen aus. Das *bromwasserstoffsaure Salz*, $C_7H_{15}N_2OBr$ durch Einleiten von Bromwasserstoff in die mit Eis gekühlte alkoholisch-ätherische Lösung des Amids erhalten, krystallisirt aus

[1]) JB. f. 1885, S. 929 ff.

absolutem Alkohol in prismatischen, bei 257 bis 259° schmelzenden Nadeln. Das diesem Salze sehr ähnliche *chlorwasserstoffsaure Salz* schmilzt bei 251 bis 252°. *Wt.*

Hans Rupe[1]) stellte einige *Derivate der Anthranilsäure* dar. Er erhielt die *m-Nitroacetylanthranilsäure(5-Nitroacetyl-2-aminobenzoësäure)*, $(NO_2)C_6H_3(NHC_2H_3O)COOH$, durch Acetyliren der Anthranilsäure, durch Kochen mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid und Versetzen der so gebildeten, in concentrirter Schwefelsäure (100 g) gelösten Acetylanthranilsäure (20 g) mit einer Lösung von Salpetersäure (11 g) vom spec. Gew. 1,44 in concentrirter Schwefelsäure (20 g) bei 40° und Ausgiefsen des Reactionsgemisches auf Eis in gelben, bei 152° schmelzenden Nadeln. Dieselbe spaltet beim $1^1/_2$ stündigen Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge, oder auch beim kurzen Kochen mit concentrirter Salzsäure die Acetylgruppe ab und die so erhaltene *Nitroanthranilsäure(5-Nitro-2-aminobenzoësäure)*, $(NO_2)C_6H_3(NH_2)COOH$, krystallisirt aus siedendem Wasser in gelben, bei 263° schmelzenden Nadeln. Die durch Kuppelung der diazotirten Nitroanthranilsäure mit Phenolen u. s. w. erhaltenen Farbstoffe sind, da sie im diazotirten Rest eine Carboxylgruppe enthalten, beizenziehend; die directen Ausfärbungen auf Wolle und Seide sind den analogen p-Nitranilinfarbstoffen in der Nüance vollständig gleich. Der mit Wasserstoffsäure entstehende Farbstoff ist tiefblau, welche Farbe beim Ansäuern in Kirschroth übergeht. Auf gebeiztem Kattun werden damit folgende Färbungen erhalten. Eisen giebt ein mattes Oliv, Thonerde ein schwaches, Chrom ein kräftiges Malve; auf Wolle allein wird ein ziemlich dunkles Bordeaux erzeugt. Beim Erwärmen einer Lösung der diazotirten Nitroanthranilsäure auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung entsteht m-Nitrosalicylsäure vom Schmelzp. 227 bis 228°. Der *Thioharnstoff des Anthranilsäure-Aethyläthers*, $(C_2H_5COO)C_6H_4(NHCSNH_2)$, wird beim Versetzen des salzsauren Salzes des Anthranilsäure-Aethyläthers in concentrirt wässeriger Lösung mit Rhodankalium in langen, weifsen, bei 120 bis 121° schmelzenden Nadeln erhalten und geht beim fünf Minuten langen Erhitzen auf 125° in das aus Eisessig in weifsen, glänzenden, bei 289° schmelzenden, in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Nadeln krystallisirende *Ketothiotetrahydrochinazolin*, $C_8H_6N_2OS$, über. Da die Reduction der diazotirten m-Nitroanthranilsäure zur Hydrazinverbindung Schwierigkeiten macht, wurde versucht, von der o-Nitro-

[1]) Ber. **30**, 1097.

chlorbenzoësäure ausgehend, ein entsprechendes Phenylhydrazidoderivat zu erhalten. *m-Nitro-o-chlorbenzoësäure* wird in theoretischer Ausbeute erhalten, wenn man ein Gemisch von Salpetersäure (15 g) von 100 Proc. und concentrirter Schwefelsäure (30 g) in eine Lösung von o-Chlorbenzoësäure (20 g) in concentrirter Schwefelsäure (100 g) einfliefsen läfst, auf Eis giefst und das Product aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Durch Erwärmen mit Phenylhydrazin (3 bis 4 Mol.) wird der m-Nitro-o-chlorbenzoësäure-Aethyläther (1 Mol.) in den lange, goldgelbe, in heifsem Alkohol leicht lösliche, bei 129 bis 130° schmelzende Nadeln bildenden *Nitrophenylhydrazidobenzoësäure-Aethyläther*, $(NO_2)C_6H_3(-COOC_2H_5, -NHNHC_6H_5)$, übergeführt, welcher durch Erwärmen mit Alkalien leicht verseift wird. Die hierbei entstehende freie Säure ist aber nicht beständig, sondern geht sogleich in das *Nitrophenylindazolon*, $(NO_2)C_6H_3(-CO-, -NH-)NC_6H_5$, über, welches aus Eisessig in gelbgrünen, feinen, sich etwas über 260° zersetzenden, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer, in siedendem Wasser nur spurenweise löslichen Nädelchen krystallisirt. In Alkalien löst es sich mit tiefrother Farbe und die *Natriumverbindung* krystallisirt aus der Lösung des Nitrophenylindazolons in concentrirter Natronlauge in rothen Blättchen mit grünem Reflex. Dieselbe hat entschieden chromophoren Charakter, Wolle färbt sich damit beim Erwärmen in Wasser allmählich gelbgrün, gechromte Wolle sofort mehr gelbbraun. *Wt.*

Das der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) zu Ludwigshafen am Rhein patentirte Verfahren zur *Darstellung von Acetanthranilsäure durch Oxydation von Acet-o-toluidid mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat* beruht darauf, dafs die Oxydation des Acet-o-toluidids mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat ausgeführt wird. Das Magnesiumsulfat setzt sich mit dem bei der Reaction frei werdenden Alkali zu Alkalisulfat und unlöslichem, die Reaction also nicht weiter beeinflussendem Magnesiumoxyd um, so dafs also das sich bildende Alkali stets unschädlich gemacht wird, wodurch sich die Ausbeute an *Acetanthranilsäure* erheblich erhöht. *Wt.*

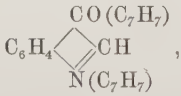
M. Kowalski u. St. Niementowski[2]) stellten Amidine der Anthranilsäure dar. Sie erhielten das schon als Nebenproduct bei der Darstellung von Acet-m-homoanthranilsäure von Niementowski[3]) beobachtete *Anhydrid der Aethenyldianthranilsäure*, $C_{16}H_{12}N_2O_3$, durch 50stündiges Erhitzen von Anthranilsäure

[1]) Patentbl. **18**, 785; D. R.-P. Nr. 94629. — [2]) Ber. **30**, 1186. — [3]) JB. f. 1888, S. 1952 ff.; f. 1889, S. 1062 ff.

(1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid ($2^1/_2$ Mol.) bei Gegenwart eines Condensationsmittels, wie z. B. Chlorzink, Eingiefsen der Reactionsmasse in Wasser, Auskochen des Niederschlages mit Wasser zur Entfernung der gebildeten Acetanthranilsäure und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in weifsen, breiten, verwachsenen Blättchen, aus Alkohol in derben, gewöhnlich bräunlich gefärbten Kryställchen. Es erweicht beim Erhitzen im Capillarrohre bei 240° und schmilzt bei 248° zu einem klaren gelben Oel. Es ist in Wasser nicht, in Aether und Benzol fast nicht, in Aceton löslich, ferner als starke Säure löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, und addirt erst nach längerem Kochen solcher Lösungen 1 Mol. Wasser, wobei es in die lange, durchsichtige, bei 226° schmelzende Nadeln bildende *Aethenyldianthranilsäure*, $C_{16}H_{14}N_2O_4$, übergeht, welche ebenfalls eine starke Säure ist und sich in den organischen Lösungsmitteln leichter löst als ihr Anhydrid. Beim Kochen von m-Homoanthranilsäure zum Zwecke der Acetylirung mit Essigsäureanhydrid wurden neben der Acethomoanthranilsäure noch zwei andere Körper erhalten, nämlich einmal das *Anhydrid der Aethenyldi-m-homoanthranilsäure*, $C_{18}H_{16}N_2O_3$, in weifsen, bei 293° schmelzenden, in Aether und Wasser nicht, in Benzol sehr schwer, in Alkohol etwas leichter, in Aceton und Eisessig leichter löslichen Blättern, und daneben das *Anhydrid-Amid der Aethenyldi-m-homoanthranilsäure*, $C_{18}H_{17}N_3O_2$, in undeutlich ausgebildeten, verwachsenen, braunen, bei 278° schmelzenden, in Alkohol schwer löslichen Plättchen. Die *Pyrotraubendianthranilsäure*, $CH_3COC(=NC_6H_4COOH, -NHC_6H_4COOH)$, durch Kochen äquimolekularer Mengen Anthranil- und Brenztraubensäure in Toluollösung dargestellt, krystallisirt in gelblichen, unter dem Einflusse des Sonnenlichtes grünlich grau werdenden, bei 295° schmelzenden, in Aether und Benzol nicht, in Alkohol und Benzol sehr schwer, in Wasser spurenweise löslichen Nädelchen. Die Säure besitzt saure und basische Eigenschaften wegen ihrer Löslichkeit in Ammoniak und in Alkalien, sowie auch in concentrirter Salzsäure. Das *Phenylhydrazon*, $(CH_3-, C_6H_5NHN=)C-C(=NC_6H_4COOH, -NHC_6H_4COOH)$, wird aus Alkohol krystallisirt in zugespitzten, gelben, bei 165 bis 170° erweichenden und bei 250° unter Aufschäumen schmelzenden Stäbchen erhalten, welche in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich sind wie das Amidin selbst. Die durch Erhitzen von m-Homoanthranilsäure mit Brenztraubensäure in Tolluollösung gewonnene *Pyrotraubendi-m-homoanthranilsäure*, $CH_3COC[=NC_6H_3(CH_3)COOH, -NHC_6H_3(CH_3)COOH]$, krystallisirt aus Wasser oder

Alkohol in strohgelben oder grauen, unter Zersetzung bei 280° schmelzenden, in Aether und Benzol nicht, in Alkohol und Aceton ziemlich, in Mineralsäuren, Alkalien, Ammoniak, siedendem Wasser und Eisessig leicht löslichen Nädelchen. Das *Phenylhydrazon*, $(CH_3–, C_6H_5NHN=)C–C[=NC_6H_3(CH_3)COOH, –NHC_6H_3(CH_3)COOH]$, bildet hellgelbe, concentrisch gruppirte, bei 202° erweichende und bei 206° unter Zersetzung schmelzende, in Aether und Benzol schwer, in Alkohol, Wasser, Alkalien und Mineralsäuren leicht lösliche Nadeln. *Wt.*

Jörgen Eitzen Thesen. Ueber Phenylglycin und Phenylglycin-o-carbonsäure und deren Verhalten im Thierkörper [1]). — Aus der Phenylglycin-o-carbonsäure wurde indoxylschwefelsaures Kalium auf folgende Weise erhalten: Phenylglycin-o-carbonsäure wird mit Kalihydrat so lange erwärmt, bis die ganze Masse roth geworden ist. Die abgekühlte Schmelze wird ins Wasser eingetragen und mit pyroschwefelsaurem Kalium versetzt. Die Lösung des indoxylschwefelsauren Kaliums wird gereinigt. Die Synthese gelingt nur dann, wenn das pyroschwefelsaure Kalium frei von Kaliumsulfat ist. Es wurde auch das *Indoxyldibenzyl*,



erhalten; es schmilzt bei 166°. — Phenylglycin-o-carbonsäure ist nach der Verfütterung in unverändertem Zustande im Harne nachweisbar, es entstehen dabei weder Aetherschwefelsäuren noch Indikan. — Phenylglycin, welches stark giftig ist, vermehrt nach der Verfütterung ebenfalls die Aetherschwefelsäuren nicht. *Wr.*

H. Eckenroth und G. Körppen [2]) beschrieben einige von ihnen dargestellte *Derivate des o-Benzoësäuresulfinids (Saccharins)*. Sie erhielten das schon von ihnen [3]) bei der Darstellung des Bromäthyl-o-benzoësäuresulfinids als Nebenproduct erhaltene *Aethylendi-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(–CO–, –SO_2–)NCH_2–CH_2–N(–CO–, –SO_2–)C_6H_4$, in besserer Ausbeute durch mehrere Tage langes Kochen von Saccharinnatrium mit Aethylenbromid und etwas Alkohol, Extrahiren des Reactionsproductes mit siedendem Alkohol, worin die Bromäthylverbindung sich löst, und Umkrystallisiren des als graues Pulver zurückbleibenden Aethylendi-o-benzoësäuresulfinids aus Eisessig, wodurch es in dicken, glasglänzenden, bei

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **23**, 23—29. — [2]) Ber. **30**, 1265. — [3]) JB. f. 1896, S. 1248.

245 bis 246° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol nahezu unlöslichen Krystallen erhalten wird. Das *Oxäthyl-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NC_2H_4OH$, wird durch Kochen von Bromäthyl-o-benzoësäuresulfinid mit verdünnter Natronlauge und Neutralisiren mit Salzsäure in kleinen, verwachsenen, bei 183° schmelzenden, in Alkohol, Benzol und Eisessig sehr leicht löslichen Nadeln gewonnen. Das *Methylendi-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NCH_2N(-CO-, -SO_2-)C_6H_4$, entsteht beim Versetzen einer Lösung von o-Benzoësäuresulfinid (10 g) in 70 proc. Schwefelsäure unter Kühlung mit der berechneten Menge 40 proc. Formaldehydlösung und Erwärmen auf 40°, bis der Formaldehydgeruch verschwunden ist. Es bildet in allen Lösungsmitteln unlösliche, mikroskopische, sechsseitige, bei 290° schmelzende Tafeln. *Ameisensäure-Aethyläther-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NCOOC_2H_5$, wird durch Einwirkung von Chlorameisensäure-Aethyläther auf Saccharinnatrium als weifses krystallinisches, bei 136° schmelzendes, leicht zersetzliches, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether dagegen lösliches Pulver erhalten, welches durch längeres Kochen mit Wasser in Saccharin, Alkohol und Kohlensäure gespalten wird. Das ebenso durch Einwirkung von Chloressigsäure-Methyläther und -Aethyläther auf Saccharinnatrium gewonnene *Essigsäure-Methyläther-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NCH_2COOCH_3$, und *Essigsäure-Acthyläther-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NCH_2COOC_2H_5$, bilden weifse, krystallinische, in Wasser nicht, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Verbindungen. Die Methylätherverbindung schmilzt bei 118°, die Aethylätherverbindung bei 104°. Das *Benzoyl-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NCOC_6H_5$, durch 2 stündiges Erhitzen molekularer Mengen Benzoylchlorid und o-Benzoësäuresulfinidnatrium im geschlossenen Rohre auf 225° dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen, derben, weifsen, bei 165° schmelzenden, in Wasser, Aether und Benzol nicht, in heifsem Alkohol sehr schwer löslichen Nadeln. Das durch 3 stündiges Erhitzen von o-Benzoësäuresulfinidnatrium mit der berechneten Menge β-Bromäthylphenyläther auf 250° gewonnene *Phenoxäthyl-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NCH_2CH_2OC_6H_5$, bildet dicke, glänzende, bei 81 bis 82° schmelzende, in Wasser und kaltem Alkohol unlösliche, in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig lösliche Würfel und wird durch Erhitzen mit alkoholischem Natrium zu der glänzende, weifse, bei 139° schmelzende, in Wasser unlösliche, in den bekannten Lösungsmitteln lösliche Blättchen darstellenden *Phenoxäthyl-o-amidosulfobenzoësäure*, $C_6H_4(-COOH, -SO_2NHCH_2CH_2OC_6H_5)$,

aufgespalten, welche beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter theilweiser Zurückbildung zu Phenoxäthyl-o-benzoësäuresulfinid in o-Sulfobenzoësäure und salzsaures Phenoxäthylamin [1]) vom Schmelzp. 215° gespalten wird. Das endlich durch Erhitzen molekularer Mengen Pikrylchlorid und o-Benzoësäuresulfinidnatrium auf 220° erhaltene *Pikryl-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NC_6H_2(NO_2)_3$, krystallisirt aus Eisessig in dicken, glänzenden, gelben, bei 262° schmelzenden, in kaltem Eisessig, Alkohol und Benzol unlöslichen Würfeln, und wird durch Behandeln mit alkoholischem Natrium nicht in die entsprechende Pikryl-o-amidosulfobenzoësäure übergeführt, sondern ebenso wie durch Salzsäure in o-Benzoësäuresulfinid und Pikrinsäure, resp. deren Natriumsalze gespalten. *Wt.*

Ira Remsen und G. W. Gray. Ueber die isomeren Chloride der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure [2]). — Die Verfasser fanden, dafs ebenso wie die o-Sulfobenzoësäure [3]), so auch die p-Nitro-o-sulfobenzoësäure zwei isomere Chloride liefert, von denen das symmetrische von der Formel $C_6H_3(-NO_2, -COCl, -SO_2Cl)$ beim Behandeln mit Ammoniak das Ammoniumsalz des p-Nitrobenzoësäuresulfinids, $C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=NNH_4$, und das asymmetrische von der Formel $C_6H_3(-NO_2-CCl_2-, -SO_2-)=O$, beim Behandeln mit Ammoniak das Ammoniumsalz der p-Nitrocyanbenzolsulfosäure, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2ONH_4)$, liefert. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure wurde p-Nitrotoluol in p-Nitro-o-toluolsulfosäure, diese durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in p-Nitro-o-sulfobenzoësäure übergeführt und durch Erhitzen des Kaliumsalzes derselben mit Phosphorpentachlorid auf 150° das Gemisch der beiden isomeren Chloride erhalten, welches aus 80 bis 90 Proc. des asymmetrischen und 10 bis 20 Proc. des symmetrischen Chlorids besteht. Ihre Trennung gelingt durch Krystallisation aus Chloroform, aus welcher Lösung sich das symmetrische Chlorid ausscheidet, während das asymmetrische aus der Mutterlauge gewonnen wird. Das *symmetrische p-Nitro-o-sulfobenzoësäurechlorid*, $C_6H_3(-NO_2, -COCl, -SO_2Cl)$, wird aus der Chloroformlösung in Krystallen erhalten, welche anscheinend aus monoklinen Pinakoiden mit der Basis bestehen. In Aether ist es schwerer löslich wie das asymmetrische Chlorid. Sein Schmelzpunkt liegt bei 94 bis 95° (uncorr.). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohre auf 150° erleidet

---

[1]) JB. f. 1889, S. 1739 (Chr. Schmidt). — [2]) Amer. Chem. J. **19**, 496—511. — [3]) Daselbst **17**, 309, 311, 330, 347; **18**, 791, 794, 809, 818.

es keine Zersetzung. Das *asymmetrische p-Nitro-o-sulfobenzoësäurechlorid*, $C_6H_3(-NO_2, -CCl_2-, -SO_2-)-O$, krystallisirt aus Petroläther, worin es in 200 Thln. erst löslich ist, in feinen, weifsen Nadeln oder flachen Tafeln. In Aether und Chloroform ist es äufserst leicht löslich, schmilzt bei 56 bis 57° und zersetzt sich beim Erhitzen über 160°. Es ist wahrscheinlich identisch mit der von Kastle[1]) beschriebenen Verbindung. Beide Chloride werden in Berührung mit kaltem Wasser nur sehr langsam, beim Kochen mit Wasser sehr rasch zersetzt. Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge geben beide das charakteristische saure Kaliumsalz der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure. Beim Behandeln mit Ammoniak giebt das symmetrische Chlorid das *Ammoniumsalz des p-Nitrobenzoësäuresulfinids*, $C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=NNH_4$, welches in rechtwinkligen Tafeln krystallisirt und beim Siedepunkt der Schwefelsäure noch nicht schmilzt. Das aus dem Ammoniumsalze mittelst Salzsäure abgeschiedene *p-Nitrobenzoësäuresulfinid*[2]) bildet feine Nadeln oder Tafeln und schmilzt bei 209° (uncorr.). Das *Silbersalz*, $C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=NAg$, krystallisirt aus siedendem Wasser, worin es schwer löslich ist, in kurzen, feinen Nadeln. In kaltem Wasser ist es unlöslich. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=NK$, bildet feine, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=N]_2Ba \cdot 3H_2O$, wird in gut ausgebildeten Prismen erhalten. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=N]_2Ca \cdot 6H_2O$, bildet lange, durchsichtige, rechtwinklige Säulen. Das *Magnesiumsalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=N]_2Mg \cdot 6^1/_2H_2O$, erscheint in schönen, durchsichtigen Krystallen, die eine Combination von orthorhombischen Domen und Prismen zu sein scheinen. Das *Zinksalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=N]_2Zn \cdot 4^1/_2H_2O$, krystallisirt in kurzen, dicken, mit Domen combinirten Prismen. Das durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 100° gewonnene *Methylestersalz*, $C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=NCH_3$, bildet in heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Wasser ebenfalls lösliche, bei 179° (uncorr.) schmelzende, blattförmige Krystalle. Das analog dargestellte *Aethylestersalz*, $C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=NC_2H_5$, stellt in Wasser lösliche, und in heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer lösliche, bei 172° (uncorr.) schmelzende Nadeln dar. Das beim Behandeln des asymmetrischen Chlorids der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure mit Ammoniak entstehende

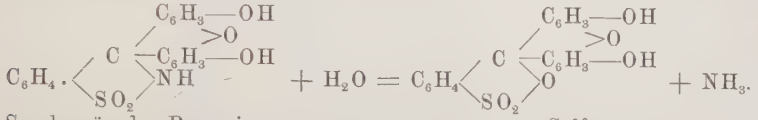
[1]) JB. f. 1889, S. 1880 ff. — [2]) JB. f. 1886, S. 1556 f. (Noyes).

Ammoniumsalz der p-Nitrocyanbenzolsulfosäure, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2ONH_4)$, bildet aus Nadeln bestehende, strahlige Massen. Die aus demselben gewonnene *p-Nitrocyanbenzolsulfosäure*, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2OH).H_2O$, krystallisirt in langen Prismen, schmilzt zwischen 145 und 150° in ihrem Krystallwasser, löst sich in weniger als ihrem halben Gewicht Wasser und giebt beim Erhitzen mit Kalilauge und darauf folgendem Uebersättigen mit Salzsäure das saure Kaliumsalz der p-Nitro o-sulfobenzoësäure. Das *Silbersalz*, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2OAg).H_2O$, wird in feinen, langen, rechtwinkligen Nadeln erhalten. Aus demselben durch Behandeln mit Jodäthyl ein Estersalz zu erhalten, gelang nicht. Es entstand dabei eine stark saure, der von Jesurun[1]) durch Einwirkung von Alkohol auf o-Cyanbenzolsulfosäure erhaltenen o-Benzaminsulfosäure wahrscheinlich analoge Verbindung, die noch nicht näher untersucht ist. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2OK).1^1/_2H_2O$, krystallisirt in schönen, farblosen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2O)]_2Ba.2^1/_2H_2O$, ist in kaltem Wasser leicht löslich und konnte nicht in wohlausgebildeten Krystallen, sondern nur in warzenähnlichen Massen erhalten werden. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2O)]_2Ca.7H_2O$, bildet flache, längliche, in Wasser äufserst leicht lösliche Tafeln. Das *Magnesiumsalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2O)]_2Mg.8H_2O$, erscheint in etwas länglichen, in Wasser äufserst leicht löslichen Prismen. Das *Zinksalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2O)]_2Zn.7H_2O$, bildet lange, prismatische, in Wasser äufserst leicht lösliche Säulen. Das durch Behandeln des Kaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid gewonnene *p-Nitrocyanbenzolsulfonchlorid*, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2Cl)$, krystallisirt aus Chloroform in langen, rechtwinkligen, bei 107 bis 108° schmelzenden, in Chloroform, Aether und Benzol löslichen Prismen. Das aus demselben durch Behandeln mit Ammoniak erhaltene *p-Nitrocyanbenzolsulfonamid*, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2NH_2)$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, kleine, rechtwinklige Blöcke und schmilzt nicht unter 270°. Das endlich durch Behandeln des Sulfonchlorids in Chloroformlösung mit Anilin dargestellte *p-Nitrocyanbenzolsulfonanilid*, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2NHC_6H_5)$, krystallisirt in feinen, bei 207 bis 208° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. *Wt.*

P. Monnet und J. Koetschet. Saccharеïne, neue Farbstoffe, Derivate des Benzoësäuresulfimids[2]) (Saccharin). — Die Condensationsproducte des Saccharins mit Phenol und Amino-

[1]) JB. f. 1893, S. 1281. — [2]) Bull. soc. chim. **17**, 690.

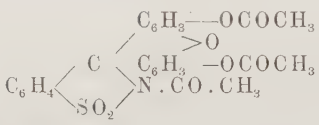
phenol nennen die Verfasser *Saccharеïne*. Dieselben sind den Phtaleïnen ähnlich. Wie das Saccharеïn sich unter der Einwirkung von concentrirten Mineralsäuren in o-Sulfobenzoësäure und NH_3 zerlegt, so werden die Saccharеïne nach derselben Art gespalten in die entsprechenden *Sulfureïne*, die wahrscheinlich identisch sind mit den durch Condensation von o-Sulfobenzoësäure und Phenol entstehenden Producten:



Saccharеïn des Resorcins. Sulfureïn.

Die interessantesten Verbindungen dieser Reihe sind die Derivate des m-Aminophenols, die in ihren Eigenschaften den Rhodaminen analog sind, aber in Folge der Gegenwart eines substituirbaren Wasserstoffatomes in der Gruppe SO_2NH vermögen dieselben durch Einführung eines Säure- oder Alkoholradicals eine grofse Anzahl von Derivaten zu bilden. Es wurden dargestellt: Acetyl- und Aethylderivate des Saccharеïns des Diäthyl-m-aminophenols. Die Sulfureïne des m-Aminophenols, die durch Ersatz der Gruppe SO_2NH durch SO_2O entstehen, sind wahrscheinlich identisch mit den von Sandmeyer durch Condensation des o-Sulfobenzaldehyds und Dialkyl-m-aminophenol entstehenden Verbindungen. In einem Punkte unterscheiden sich indessen die Saccharеïne von den Rhodaminen sehr wesentlich; während nämlich die verdünnten Lösungen der letzteren ohne Veränderung einen Ueberschufs von Alkali vertragen, werden die Saccharеïne sofort durch Alkali, selbst in der Kälte durch verdünntes Ammoniak, entfärbt. Mit der Umwandlung der Saccharеïne in die Sulfureïne werden die so erhaltenen Farbstoffe zu alkalibeständigen Farbstoffen. In letzterer Eigenschaft übertreffen sie dann selbst die Rhodamine. Das gleiche Resultat, ohne Zerstörung der Sulfimidgruppe, wird auch erreicht durch Substitution des Wasserstoffs durch Säureradicale. Wenn man aber an Stelle des Säureradicals einen Alkylrest in die Sulfimidgruppe einführt, werden die Eigenschaften der Farbstoffe nicht geändert, so verschwindet die rothviolette Färbung der Lösung des Aethylderivates durch eine Spur Alkali. — I. Condensation des Saccharins mit Resorcin. 18 g Saccharin werden mit 22 g Resorcin und 2,2 g Aluminiumchlorid während sieben Stunden auf 200 bis 220° erhitzt. Am Ende der Operation bildet die Masse eine dicke Paste, die nach dem Erkalten hart und spröde wird. Dieselbe wird nach dem Pulvern in der Kälte

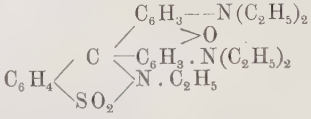
mit einer verdünnten Sodalösung behandelt. Der Rückstand, ein braunrothes Product, das sich wohl in warmen, aber nicht in kalten Alkalien löst, wurde nicht untersucht. Die alkalische Lösung ist stark orangegelb gefärbt und zeigt beim Verdünnen eine starke grüne Fluorescenz. Auf Zusatz einer Säure fällt der Farbstoff aus. Die Versuche, zu einem krystallinischen Producte zu gelangen, waren vergeblich. Es gelang dies nur durch Ueberführung in das Acetylderivat und Verseifung des letzteren. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Saccharein mit 30 g Acetanhydrid gekocht und nach dem Erkalten in Alkohol gegossen. Die Acetverbindung fällt alsdann in Form eines krystallinischen, schwach gelb gefärbten Pulvers aus, Schmelzp. 286°. Es ist in H_2O unlöslich, in Alkohol sehr wenig löslich. Nach den Analysenresultaten ist die Verbindung ein *Triacetylderivat:*



Es wird durch wässerige kaustische Alkalien theilweise, durch alkoholische Kalilösung aber vollständig verseift. Wenn man dieses Acetylderivat mit einer alkoholischen Lösung von Natron bis zur völligen Lösung kocht, dann mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure fällt, so erhält man das *reine Saccharein*, das aus Alkohol in schwach gefärbten Flittern krystallisirt, Schmelzp. 265 bis 267°. Es löst sich in verdünnten Alkalien leicht mit sehr reiner gelber Farbe und grüner Fluorescenz auf. Säuren fällen es aus dieser Lösung in orangegelben Flocken. Wie das Fluoresceïn läfst sich auch das Resorcinsaccharein leicht in Halogenderivate umwandeln. Diese Substanzen sind rothe Farbstoffe von mehr bläulicher Nüance als die entsprechenden Derivate des Fluoresceïns. Das *Bromresorcinsaccharein* wird, wie folgt, dargestellt: Man löst 10 g Resorcinsaccharein in 60 ccm Alkohol, fügt allmählich 11 g Brom zu bei einer Temperatur von 40°, darauf 3 g Natriumchlorat(?) in concentrirter wässeriger Lösung und kocht eine bis zwei Stunden am Rückflufskühler. Das Bromderivat fällt in Form kleiner, braunrother Krystalle aus. Es ist unlöslich in Wasser und sehr wenig löslich in Alkohol. Alkalien lösen es mit rother Farbe. Das analog dargestellte *Jodderivat* bildet ein orangerothes Pulver, in Alkalien mit rothvioletter Farbe löslich. — II. Condensation des Saccharins mit alkylirten m-Aminophenolen. *Tetraäthyl-m-aminophenolsaccharein* entsteht beim Erhitzen von 100 g Diäthyl-m-

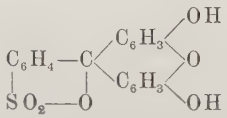
aminophenol und 200 g Saccharin auf 165° während 36 Stunden. Das Reactionsproduct wird zunächst mit Na_2CO_3 ausgekocht, hierauf mehrere Stunden mit NaHO digerirt. Der Rückstand, ein braunes Pulver, stellt die Base des Saccharеïns dar. Zur Reinigung führt man die Base durch Lösen in verdünnter warmer Salzsäure in das Chlorhydrat über und fällt die Lösung des letzteren mit Ammoniak. Die getrocknete Base wird aus Toluol oder besser Benzol umkrystallisirt und ist dann ungefärbt, Schmelzp. 243°. Dieselbe löst sich genügend in Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol, sehr leicht in Chloroform, aber nicht in Ligroin. Das *Chlorhydrat* bildet grüne, metallisch glänzende Krystalle, die sich in Wasser zwar wenig, aber mit intensiv rothvioletter Farbe und gelber Fluorescenz lösen. Die wässerige Lösung entfärbt sich beim Kochen unter Ausscheidung der Base. Das *Sulfat* besitzt dieselben Eigenschaften. *Saccharеïn des Dimethyl-m-aminophenols* entsteht analog dem vorausgehenden aus Dimethyl-m-aminophenol und besitzt auch analoge Eigenschaften. *Saccharеïn des Monoäthylaminophenols.* Die Farbe der Lösung ist gegenüber den anderen mehr gelb. Es färbt Baumwolle ohne Beize und giebt bei der Behandlung mit Acetanhydrid ein farbloses Acetylderivat. *Saccharеïn des Monophenyl-m-aminophenols*, m-Oxydiphenylamin. Die Salze sind in Wasser unlöslich, aber in Alkohol mit violettrother Farbe löslich. — III. Einwirkung von Acetanhydrid auf das Saccharеïn des Diäthyl-m-aminophenols. Beim Kochen des Saccharеïns mit der vierfachen Menge Anhydrid während einiger Sunden bildet sich *Acetyltetraäthyl-m-aminophenolsaccharеïn*, das nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids in Form eines beinahe farblosen krystallinischen Pulvers zurückbleibt und aus Aceton umkrystallisirt werden kann, Schmelzp. 230 bis 232°. Es löst sich leicht in warmem, angesäuertem Wasser, und die Salze krystallisiren aus concentrirter Lösung in grünen, metallglänzenden Krystallen. Im Gegensatz zu dem nicht acetylirten Saccharеïn wird die Lösung weder bei längerem Kochen noch durch Alkalien entfärbt. Die Base ist leicht löslich in Benzol, dagegen fast unlöslich in Ligroin. Die Lösungen der Base in Alkohol und Chloroform sind stark roth gefärbt, diejenigen in Ligroin und Aether beinahe farblos. Die Abspaltung der Acetylgruppe gelingt erst bei längerem Kochen mit alkoholischem Natron, die Farbe der Lösung geht alsdann in eine intensiv violettblaue über, die nach und nach verschwindet. Auf Zusatz von Wasser fällt dann das nicht acetylirte Saccharеïn aus. — IV. Aethylirung des Saccharеïns des Diäthyl-m-aminophenols. Zu diesem Zwecke

wurden 10 g Base in 70 ccm absolutem Alkohol vertheilt, dann eine Lösung von 0,5 g Natrium in 20 ccm Alkohol und 5 g Aethyljodid hinzugefügt und das Ganze fünf Stunden auf 160° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und hierauf mit Ammoniak behandelt. Die abgeschiedene Base wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung



ist farblos, schmilzt bei 220 bis 222° und löst sich leicht in Benzol, schwer in Aether und Alkohol. In ihren Eigenschaften gleicht die Aethylverbindung dem reinen Sacchareïn, die Salze sind wenig beständig und werden durch Kochen ihrer wässerigen Lösungen ebenso wie durch Alkalien entfärbt. Andere Reactionen der Sacchareïne werden zur Zeit von den Verfassern noch studirt, z. B. die Umwandlung der Gruppe SO_2NH in SO_2OH. Es entstehen dabei Farbstoffe von anderen Eigenschaften. *Kb.*

P. Sisley. Ueber die Condensationsproducte des Saccharins mit den Phenolen [1]). — Verfasser erhielt das auch von P. Monnet und J. Koetschet [2]) dargestellte *Sulfureïn des Resorcins*



durch dreistündiges Erhitzen von Saccharin (18 g) mit Resorcin (21 g) und concentrirter Schwefelsäure von 66° auf 150 bis 180°, Eingiefsen des Reactionsproductes nach dem Erkalten in Wasser und Umkrystallisiren des dabei sich abscheidenden Productes aus Alkohol oder Essigsäure. Das so gewonnene *Sulfureïn des Resorcins* krystallisirt wasserfrei, es bildet kleine gelbbraune Krystalle, löst sich sehr wenig mit einer röthlich gelben Färbung und prächtigem grünem Dichroismus in Wasser, kann, ohne zu schmelzen und ohne Zersetzung, bis auf 300° erhitzt werden und ist löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Aether und Chloroform. Seine Alkalisalze sind leicht löslich, besitzen einen schönen grünen Dichroismus und färben Seide wie das Uranin (Natriumsalz des Fluoresceïns), die erhaltenen Farbennüancen sind aber wenig licht-

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 821—823. — [2]) Vorstehendes Referat.

beständig. Durch Behandeln mit Brom in alkoholischer Lösung wird das Sulfureïn des Resorcins in ein *Tetrabromderivat*, $C_{19}H_8Br_4SO_6$, übergeführt, welches braunrothe Krystalle mit ebensolchen Reflexen bildet. Dasselbe ist in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich und löst sich in den Alkalien mit rother Farbe und gelber Fluorescenz. Beim Ausfärben auf Seide giebt es dieselben Nüancen, wie das Eosin, und sind dieselben gegen Licht gleich unbeständig, gegen Säuren dagegen beständiger wie die Eosinfärbungen. *Wt.*

P. Monnet und J. Koetschet. Die Saccharеïne. Antwort an Sisley[1]). — Die Verfasser weisen den Prioritätsanspruch von Sisley zurück mit dem Hinweis darauf, dafs ihre in Lyon niedergelegten Angaben bereits aus den Jahren 1889 und 1895 datiren, und dafs die von Sisley dargestellten Farbstoffe, in Folge der Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure, Derivate der o-Sulfobenzoësäure und nicht des Saccharins sind. Saccharin erleidet bereits unter 100° durch concentrirte Schwefelsäure eine Zersetzung in Ammoniak und o-Sulfobenzoësäure. *Kb.*

G. P. Monnet und Cartier. Verbesserungen in der Darstellung von Farbstoffen (Saccharofluoresceïn). La Société Chimique des Usines du Rhône. Engl. Pat. Nr. 21197[2]). — Auf ähnliche Weise, wie im englischen Patent Nr. 21196[3]), werden Farbstoffe erhalten durch Condensation des Saccharins mit m-Amidophenol oder Kresol oder mit deren Mono- oder Dialkylderivaten. Z. B. werden 1 kg Diäthyl-m-amidophenol mit dem doppelten Gewichte Saccharin auf 165° C. während 36 Stunden erhitzt. Die Reaction vollzieht sich wesentlich rascher unter Anwendung eines Condensationsmittels. Die erkaltete Schmelze wird in sodahaltigem Wasser suspendirt. Nach dem Aufkochen und Filtriren wird der Rückstand mit Natronlauge mehrere Stunden digerirt. Der hierbei bleibende Rückstand wird schliefslich in schwach salzsäurehaltigem Wasser gelöst. Aus der kochenden, filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten kleine grüne, metallisch glänzende Krystalle aus. Das Product ist in Wasser schwer löslich, die Lösung ist violettroth gefärbt und zeigt gelbe Fluorescenz. Beim Kochen der Lösung tritt Entfärbung ein unter Abscheidung eines violetten, flockigen Niederschlages. Die Farbe erscheint auf Zusatz von Säure wieder. Eine ähnliche Zersetzung tritt auf Zusatz von Alkali ein. Die aus Benzol krystallisirte Base schmilzt bei 240 bis 245°. Die Producte sind *Sulforhodamine.* *Kb.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 1030. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 795. — [3]) Daselbst, S. 735.

Fr. L. Dunlap. Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid und Benzol auf Mucochlorylchlorid, Mucobromylbromid und die correspondirenden Säuren [1]). — Verfasser wies durch Untersuchung des Verhaltens von Mucochlorylchlorid und Mucobromylchlorid und der diesen correspondirenden Säuren gegen Aluminiumchlorid und Benzol nach, dafs die Mucochlorsäure und Mucobromsäure nicht die Aldehydgruppe enthalten, sondern die Lactonstructur besitzen. Die von Hill [2]) angegebene Methode zur Darstellung von Mucochlorsäure wurde dahin abgeändert, dafs die Pyromucinsäure und das Mangandioxyd mit einander gemischt und in vier Portionen in Zwischenräumen von 10 bis 15 Minuten zu der nöthigen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,18 hinzugegeben wurde. Auf diese Weise wurde die Ausbeute an Mucochlorsäure bis auf 75 Proc. gebracht. Das durch Erhitzen der Mucochlorsäure mit etwas mehr als 1 Mol. Phosphorpentachlorid gewonnene *Mucochlorylchlorid*, $C_4HCl_3O_2$, stellt ein gelbliches, unter 15 mm Druck bei 100 bis 101° siedendes Oel dar, welches die Augen- und Nasenschleimhäute stark angreift. Durch Behandeln mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in einer mit dem doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff versetzten Lösung von dem vierfachen Gewichte Benzol wird das Mucochlorylchlorid in *Dichlordiphenylcrotonsäure*, $C_4H_2Cl_2(C_6H_5)_2O_2$, übergeführt, welche aus Ligroin in kurzen, farblosen, bei 152° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Aether und Aceton leicht, in Alkohol und Chloroform etwas schwerer, in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Prismen krystallisirt. Das *Baryumsalz*, $(C_{16}H_{11}Cl_2O_2)_2Ba.2H_2O$, bildet in Wasser sehr schwer lösliche, kleine Nadeln. Das *Calciumsalz*, $(C_{16}H_{11}Cl_2O_2)_2Ca.2H_2O$, wurde als mikrokrystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag erhalten. Der *Methyläther* und *Aethyläther* scheinen flüssig zu sein. Durch Kaliumpermanganat wird die Dichlordiphenylcrotonsäure zu der bei 144 bis 145° schmelzenden *Diphenylessigsäure*, $C_{14}H_{12}O_2$, oxydirt und durch Natriumamalgam wird sie zu *γ-Diphenylbuttersäure*, $C_{16}H_{16}O_2$, reducirt, welche kleine, strahlige, bei 106° schmelzende, in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht, in Chloroform schwer, in Wasser nicht lösliche Prismen bildet. Das *Silbersalz der γ-Diphenylbuttersäure*, $C_{16}H_{15}O_2Ag$, ist in Wasser so gut wie unlöslich und scheint amorph zu sein. Ebenso sind auch das Baryum- und Calciumsalz der γ-Diphenylbuttersäure amorph. Durch Behandeln von Mucobromylbromid mit Aluminiumchlorid

[1]) Amer. Chem. J. **19**, 641—649. — [2]) JB. f. 1887, S. 1674 f.

und Benzol Dibromdiphenylcrotonsäure zu erhalten, gelang auf keine Weise. Dagegen erhält man diese Säure sehr leicht, wenn man Mucobromsäure in dem fünffachen Gewichte Benzol löst, die Lösung mit dem doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt und darauf unter Zusatz von wasserfreiem Aluminiumchlorid erhitzt. Die so gewonnene *Dibromdiphenylcrotonsäure*, $C_4H_2Br_2(C_6H_5)_2O_2$, krystallisirt aus Eisessig in zugespitzten, bei 146 bis 147° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Benzol und Ligroin schwerer löslichen Prismen. Das *Baryumsalz*, $(C_{16}H_{11}Br_2O_2)_2Ba \cdot 3H_2O$, wurde als mikrokrystallinischer, in Wasser äufserst schwer löslicher Niederschlag erhalten. Das *Calciumsalz*, $(C_{16}H_{11}Br_2O_2)_2Ca \cdot 2H_2O$, bildet kleine, zusammengewachsene, in Wasser äufserst schwer lösliche Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{11}Br_2O_2Ag$, ist amorph. Der *Methyläther*, $C_{16}H_{12}Br_2O_2CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen, bei 79 bis 80° schmelzenden, in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin schwer löslichen Pyramiden. Der *Aethyläther* ist flüssig. Ebenso wie die Dichlordiphenylcrotonsäure giebt auch die Dibromdiphenylcrotonsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Diphenylessigsäure und bei der Reduction mit Natriumamalgam Diphenylbuttersäure. Durch Erhitzen in alkalischer Lösung wird sowohl die Dibromdiphenylcrotonsäure, wie auch die Dichlordiphenylcrotonsäure zu einem substituirten Diphenylallylen zersetzt. Das beim Kochen von Dibromdiphenylcrotonsäure in einer Sodalösung gewonnene *Diphenylbromallylendibromid*, $C_{15}H_{11}Br_3$, krystallisirt aus Ligroin in grofsen, schiefen, zwischen 120 und 130° schmelzenden, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in siedendem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslichen Prismen. Es giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelgrüne Färbung. *Wt.*

H. J. Taverne[1]) studirte die *Einwirkung von Salpetersäure auf die Methylamide der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure.* Er erhielt das *Phenylessigsäuremonomethylamid*, $C_6H_5CH_2CONHCH_3$, durch Behandeln von Phenylessigsäurechlorid (1 Mol.) mit einer Lösung von Methylaminchlorhydrat (2 Mol.) in Kalilauge (2 Mol.). Dasselbe bildet in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Benzol und Wasser wenig lösliche, bei 58° schmelzende Krystalle, und wird beim Behandeln mit Salpetersäure in *p-Mononitrophenylessigsäuremonomethylamid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2CONHCH_3$, übergeführt, welches in Alkohol sehr leicht, in Aceton und Chloroform leicht,

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 33.

in Aether wenig lösliche, bei 156 bis 157° schmelzende Krystalle darstellt. Die Krystalle des in analoger Weise gewonnenen *Phenylessigsäuredimethylamids*, $C_6H_5CH_2CON(CH_3)_2$, schmelzen bei 43,5°, sieden unter 10 mm Druck bei 155° und lösen sich leicht in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol. Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man hier *p-Mononitrophenylessigsäuredimethylamid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2CON(CH_3)_2$, in Krystallen vom Schmelzp. 90 bis 91°. Das *Phenylpropionsäuremonomethylamid*, $C_6H_5CH_2CH_2CONHCH_3$, welches in Chloroform, Alkohol und Aether leicht, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser wenig lösliche, bei 59 bis 60° schmelzende Krystalle bildet, wird bei der Oxydation mit Salpetersäure in *p-Mononitrophenylpropionsäuremonomethylamid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2CH_2CONHCH_3$, übergeführt, welches in langen, bei 166 bis 167° schmelzenden, in Alkohol sehr leicht, in siedendem Wasser und Chloroform leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Das *Phenylpropionsäuredimethylamid*, $C_6H_5CH_2CH_2CON(CH_3)_2$, endlich stellt ein unter 10 mm Druck bei 162° und unter 33 mm Druck bei 181° siedendes, farbloses, syrupartiges, in Wasser wenig lösliches, mit Alkohol, Aether und Chloroform mischbares Oel vom spec. Gew. 1,0374 bei 17° dar und wird bei der Oxydation mit Salpetersäure in *p-Mononitrophenylpropionsäuredimethylamid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2CH_2CON(CH_3)_2$, umgewandelt, das nadelförmige, bei 90 bis 91° schmelzende, in Aether und Chloroform sehr leicht, in Alkohol leicht, in siedendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser wenig lösliche Krystalle bildet. Die Versuche ergeben, dafs die Methylamide der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure mit Salpetersäure ganz in derselben Weise reagiren, wie diejenigen der Benzoësäure (Phenylameisensäure). Die gröfsere Entfernung der Phenylgruppe von der Amidogruppe scheint bei der Nitrirung ohne Einflufs zu sein. Die Amidogruppe ist anscheinend bei der Nitrirung nur insofern von Einflufs, als bei der Nitrirung der Säuren selbst sich die Ortho- und Paranitrosäuren gleichzeitig, bei der Nitrirung der Methylamide aber nur die Paranitroderivate bilden. — Im Anschlusse hieran untersuchte Taverne[1]) auch die *Einwirkung von Salpetersäure auf Benzamid, Phenylacetamid und Phenylpropionsäureamid.* Das bei 128° schmelzende Benzamid ergab bei der Oxydation mit Salpetersäure *m-Mononitrobenzamid* vom Schmelzp. 142°, das bei 156° schmelzende Phenylacetamid *p-Mononitrophenylacetamid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2CONH_2$, in feinen, bei 191° schmelzenden Nadeln und

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 253.

das bei 103° schmelzende Phenylpropionsäureamid *p-Mononitrophenylpropionsäureamid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2CH_2CONH_2$, in feinen, glänzenden, bei 174 bis 175° schmelzenden, in Aether und Alkohol leicht, in Benzol und Chloroform wenig löslichen Nadeln. Die Nitrirung dieser Amide vollzieht sich also in ganz derselben Weise, wie die der Methylamide. Man erhält auch hier immer nur ein Nitroderivat, welches die Nitrogruppe im Kern enthält, und zwar nimmt die Nitrogruppe beim Benzamid die Metastellung, bei den beiden anderen Amiden die Parastellung ein. *Wt.*

Wilh. Wislicenus[1]) wies in einer Notiz über die *Darstellung von Phenylessigäther* darauf hin, dafs es bei der von ihm[2]) früher empfohlenen Darstellung des Phenylessigäthers durch Behandeln von Benzylcyanid in alkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoffgas zur Erzielung guter Resultate wesentlich ist, dafs man das nach der Gleichung: $C_6H_5CH_2CN + C_2H_5OH + H_2O + HCl = C_6H_5CH_2COOC_2H_5 + NH_4Cl$ erforderliche Wasser (1 Mol.) zusetzt und die Zersetzung des als Zwischenproduct auftretenden salzsauren Imidoäthers durch Erwärmen vervollständigt. In das in absolutem Alkohol (100 g) gelöste und mit Wasser (10 g) versetzte *Benzylcyanid* (50 g) wird Salzsäuregas, ohne zu kühlen, eingeleitet, in die heifs mit Salzsäuregas gesättigte Flüssigkeit dann unter Kühlung noch einige Zeit weiter Chlorwasserstoffgas eingeleitet, dann einige Stunden stehen gelassen und endlich noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit mit Aether (etwa 150 ccm) vermischt und zur Lösung des Salmiaks erst mit Wasser und dann mit Sodalösung gewaschen. Durch Destillation der ätherischen Lösung erhält man den *Phenylessigsäure-Aethyläther* in einer Ausbeute von nahezu 90 Proc. vom angewandten Benzylcyanid. *Wt.*

E. Buchner[3]) hat seine Untersuchungen[4]) über *Pseudophenylessigsäure* fortgesetzt. Das schon früher von ihm (l. c.) erwähnte *Pseudophenylacetamid*, $C_7H_7CONH_2$, wird durch vier Wochen lange Behandlung von Pseudophenylessigäther mit bei 0° gesättigtem, wässerigem Ammoniak ($3^1/_2$ Thle.) im geschlossenen Rohre bei Zimmertemperatur erhalten und krystallisirt aus Aether oder Wasser in seideglänzenden, farblosen, bei 141° schmelzenden, an der Luft sich gelb färbenden, in concentrirter Schwefelsäure sich erst mit rother, dann mit blauer Farbe lösenden Blättchen. Durch Kochen mit Natronlauge wird es in *Isophenylessigsäure*,

---

[1]) Ann. Chem. **296**, 361. — [2]) JB. f. 1887, S. 1546. — [3]) Ber. **30**, 632. — [4]) JB. f. 1896, S. 1251.

C_7H_7COOH, umgewandelt, welche flache, schwach gelblich gefärbte, mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 71° schmelzende Nadeln bildet. Das *Calcium-* und *Baryumsalz* ist leicht löslich. Das *Silbersalz* ist ein gelblich weifser, sehr lichtempfindlicher, in Wasser ziemlich leicht löslicher Niederschlag. Das *Isophenylessigsäureamid*, C_8H_9NO, wird durch Eintragen des Säurechlorids in concentrirtes Ammoniakwasser und Umkrystallisiren aus Aether in etwas gelblichen, flachen, bei 129° schmelzenden, in Wasser, Benzol und Essigäther ziemlich leicht löslichen Nadeln gewonnen. *Isophenylessigsäuremonohydrobromid*, $C_7H_8BrCOOH$, scheidet sich aus einer Lösung von Isophenylessigsäure in etwa 4 Thln. bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig in harten, bei 127° unter Gasentwickelung schmelzenden Krusten ab. Beim Eintragen von Isophenylessigsäure in 8 Thle. bei 0° gesättigten Bromwasserstoff-Eisessig entsteht *Isophenylessigsäuredihydrobromid*, $C_7H_9Br_2COOH$, welches, aus Aether umkrystallisirt, bei 164° unter Gasentwickelung schmilzt und beim Behandeln mit Natriumamalgam ein Gemisch einer öligen und einer krystallisirenden Säure liefert. Die ölige, intensiv schweifsartig riechende Säure ist wahrscheinlich *Hexahydroisophenylessigsäure*. Das *Amid*, $C_8H_{15}NO$, schmilzt unscharf bei 184 bis 186°. Die in Nadeln krystallisirende Säure ist geruchlos, mit Wasserdämpfen flüchtig, schmilzt bei 124 bis 126° und giebt bei der Analyse auf die Formel $C_6H_{10}O_2$ gut stimmende Zahlen. *Wt.*

George Gerald Henderson und Matthew Archibald Parker. Die Einwirkung von Bromdiphenylmethan auf Natracetessigester [1]). — Während Bromtriphenylmethan mit Natriumacetessigester unter Bildung eines Disubstitutionsproductes und von freiem Acetessigester reagirt, giebt Bromdiphenylmethan einen monosubstituirten Ester, den *α-Acetyl-β-diphenylpropionsäureester*, $CH(C_6H_5)_2.CH(CO.CH_3).CO_2C_2H_5$. Die Reaction erfordert höhere Temperatur und wird in Gegenwart von trockenem Benzol oder Xylol vorgenommen. Der erhaltene Ester bildet glänzende Nadeln, welche bei 85° schmelzen, und destillirt nicht unzersetzt. Durch Verseifung mit verdünnter wässeriger Kalilauge erhält man in kleiner Menge *α-Acetyl-β-diphenylpropionsäure*, $CH(C_6H_5)_2.CH(CO.CH_3).CO_2H$, in unbeständigen, bei 90° schmelzenden Krystallen. Salze konnten wegen ihrer Unbeständigkeit nicht in reinem Zustande erhalten werden. Wird die Verseifung mit alkoholischem Kali vorgenommen, so entsteht *Diphenyläthylmethylketon*, $CH(C_6H_5)_2.CH_2.CO.CH_3$, welches aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp.

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 676—679.

47,5° krystallisirt und bei 315° unzersetzt destillirt. Das Keton bildet ein bei 86 bis 87° schmelzendes, in kaltem Alkohol schwer lösliches *Oxim* und ein *Semicarbazon*, das auch in kaltem Alkohol wenig löslich ist und aus heifsem in Nadeln krystallisirt, die bei 171° schmelzen. *Ht.*

Victor Meyer und H. Weil[1]) berichteten über eine *Isomere der Triphenylacrylsäure und die Umwandlung dieser in jene.* Sie unterwarfen das früher von G. Heyl und Victor Meyer[2]) als Nebenproduct bei der Darstellung der Triphenylacrylsäure gewonnene *Diphenylindon* und die von A. Dahl[3]) durch Verschmelzen dieses Körpers mit Alkali aus demselben gewonnene *Säure* einer näheren Untersuchung und verfuhren zur Darstellung des Diphenylindons folgendermafsen: 165 g Phenylessigsäure-Methyläther wurden mit 250 g Benzophenonchlorid acht bis zehn Stunden lang über freier Flamme auf 220 bis 230° erhitzt, die fast schwarze, zähflüssige Masse darauf in eine Schale gegossen und sich selbst überlassen. Nach zwei bis drei Tagen krystallisirte das Diphenylindon in schönen, rothen, granatähnlichen Krystallen aus, welche den von G. Heyl und Victor Meyer (l. c.) sowie von Dahl (l. c.) angegebenen Schmelzp. 150 bis 151° zeigten. Die Alkalischmelze des Diphenylindons wird derart vorgenommen, dafs 5 g Diphenylindol in einem kleinen Nickeltiegel drei bis fünf Minuten mit 3 bis 4 Thln. Aetzkali und etwas Wasser geschmolzen werden, wobei so vorsichtig verfahren werden mufs, dafs keine Verkohlung der Substanz eintritt. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dafs der obenauf schwimmende rothe Körper verschwunden ist und die ursprünglich weifse Schmelze einen Stich ins Violette annimmt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt, angesäuert, die ausfallende Säure in Ammoniumcarbonat gelöst, vom ungelösten Harz abfiltrirt und aus der filtrirten Lösung die Säure wieder ausgefällt. Sie bildet aus Eisessig kochsalzähnliche, farblose, bei 185 bis 186° schmelzende Krystalle, wie auch Dahl (l. c.) angiebt und liefert nach der Methode von E. Fischer einen bei 101 bis 102° schmelzenden Methyläther. Danach ist es unzweifelhaft, dafs die Säure nicht die von Dahl (l. c.) angegebene Zusammensetzung besitzt, sondern dafs sie die Formel $C_{21}H_{16}O_2$ hat und demnach eine Isomere der Triphenylacrylsäure ist und als solche als eine *diphenylirte o-Vinylbenzoësäure*, $C_6H_4[-C(C_6H_5)=CH(C_6H_5), -COOH]$, bezeichnet werden mufs. Die beiden isomeren Säuren, die Triphenylacrylsäure, welche durch Wasser-

[1]) Ber. **30**, 1281. — [2]) Ber. **28**, 2776. — [3]) JB. f. 1896, S. 1918.

austritt das Indon erzeugt und die diphenylirte o-Vinylbenzoësäure, welche durch Wasseraufnahme aus dem Indon entsteht, lassen sich durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen mit Chlorzink auf 200° in das Diphenylindon überführen. Sonach läfst sich die Triphenylacrylsäure durch Vermittelung des Indons, in welches sie durch Wasserentziehung übergeführt wird, in die ihr isomere diphenylirte o-Vinylbenzoësäure verwandeln, während dagegen die Rückverwandlung dieser in die Triphenylacrylsäure nicht möglich ist. *Wt.*

Guerbert [1]) stellte *Paraxylylessigsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3CH_2COOH$, von dem Methylparaxylylaceton ausgehend, in folgender Weise dar: Das zuerst von Claus [2]) erhaltene Methylparaxylylaceton wurde durch Behandeln von Paraxylol (100 g) mit Acetylchlorid (75 g) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (60 g) in der Weise dargestellt, dafs in einem mit Rückflufskühler versehenen Ballon ein Drittel des zur Verwendung kommenden Aluminiumchlorids mit trockenem Schwefelkohlenstoff überschichtet wurde, nach Erwärmen auf 50° das Gemisch von Paraxylol und Acetylchlorid nach und nach zugegeben, und zum Schlusse der Rest des Aluminiumchlorids zugesetzt wurde. Nach dem Aufhören der Salzsäureentwickelung wurde das Reactionsgemisch auf Eis gegossen, das sich abscheidende braune Oel zur Entfernung des unangegriffenen Xylols mit Wasserdämpfen destillirt und schliefslich nach dem Trocknen über Chlorcalcium fractionirt. Das so erhaltene Methylparaxylylaceton siedet bei 224 bis 225°, es wird nach der Methode von Willgerodt [3]) durch 48stündiges Erhitzen von 5 g Keton mit 5 g Alkohol von 95 Proc., 15 g Ammoniumsulfhydrat und 2 g Schwefel im geschlossenen Rohre auf 200° in das in schönen, farblosen, bei 154° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Paraxylylacetamid*, $(CH_3)_2C_6H_3CH_2CONH_2$, übergeführt, welches mittelst alkoholischer Kalilauge zersetzt wird. Die so gewonnene *Paraxylylessigsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3CH_2COOH$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in prismatischen, farblosen, bei 128° schmelzenden Nadeln. Das *Kaliumsalz* bildet sehr leicht zerfliefsliche, lange, feine Nadeln. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_{11}NaO_2.H_2O$, wird in sehr leicht zerfliefslichen Nädelchen erhalten. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca.3H_2O$, fällt aus der wässerigen Lösung in kleinen, platten Tafeln aus. Das *Baryumsalz* bildet kleine, prismatische, wasserfreie Krystalle und ist in Wasser viel leichter löslich als das Calciumsalz. Der

---

[1]) Compt. rend. **125**, 34. — [2]) JB. f. 1886, S. 1647 f. — [3]) JB. f. 1887, S. 1395 f.

Methyläther stellt eine bei 253 bis 254° siedende, farblose Flüssigkeit dar von angenehmem Geruch. Der *Aethyläther* ist ebenfalls eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, er siedet bei 261,5°. *Wt.*

V. Meyer u. W. Molz[1]) haben im Anschlufs an die Arbeiten von Claus[2]), Gattermann[3]) und V. Meyer und Woehler[4]) die schon von Gottschalk[5]) dargestellte *v-Durolcarbonsäure* eingehend untersucht. Nach den Angaben von Jacobsen[6]) wurde Durol durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in ein Gemisch der Sulfosäuren von Prehnitol (v-Durol) und Pseudocumol übergeführt und aus diesem ein Gemisch der beiden Kohlenwasserstoffe erhalten, welche durch fractionirte Destillation getrennt wurden. Das auf diese Weise völlig rein erhaltene, constant bei 202 bis 204° siedende Prehnitol wurde nach der Gattermann-schen Methode vermittelst Harnstoffchlorids und Aluminiumchlorids in das aus Alkohol in weifsen, glänzenden, zu federartigen Büscheln vereinigten, bei 222° schmelzenden, in Aether schwer löslichen Nadeln krystallisirende Amid und dieses durch Lösen in heifser verdünnter Schwefelsäure und Versetzen mit 10proc. Natriumnitritlösung in die *Prehnitolcarbonsäure (v-Durolcarbonsäure)* übergeführt. So gewonnen, krystallisirt die Säure aus Ligroin in feinen, weifsen, nicht ganz scharf bei 167 bis 168° schmelzenden Nadeln, und die durch Esterification gereinigte Säure in feinen, weifsen, bei 168 bis 169° schmelzenden Nadeln. Der in fast quantitativer Ausbeute beim fünfstündigen Kochen der Säure mit 3proc. methylalkoholischer Salzsäure entstehende *Methyläther* bildet weifse, glänzende, bei 36° schmelzende, in Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol und Chloroform aufserordentlich leicht lösliche Nadeln. Das *Silbersalz* ist ein weifser, käsiger Niederschlag. Durch Esterificirung lassen sich auch die beiden stellungsisomeren, sehr nahe liegende Schmelzpunkte besitzenden Durolcarbonsäuren gut unterscheiden und trennen, indem die v-Durolcarbonsäure sich glatt, die isomere, nahezu gleichschmelzende Säure sich nicht esterificiren läfst. Von den drei Durolcarbonsäuren schmilzt die Carbonsäure des festen Durols bei 176,5° und ist nicht esterificirbar, die Carbonsäure des Isodurols schmilzt bei 164° und ist ebenfalls nicht esterificirbar, und die Carbonsäure des v-Durols schmilzt bei 168 bis 169° und ist glatt esterificirbar. Die bequemste Methode zur

---

[1]) Ber. **30**, 1277. — [2]) J. pr. Chem. [2] **52**, 529. — [3]) JB. f. 1896, S. 1260. — [4]) JB. f. 1896, S. 1260. — [5]) JB. f. 1887, S. 712 ff. — [6]) JB. f. 1886, S. 598 ff.

Gewinnung des v-Durols wird wahrscheinlich in der Umlagerung des Pentamethylbenzols mit Schwefelsäure bestehen, wobei nach Jacobsen (l. c.) nur Hexamethylbenzol und die Sulfosäure des v-Durols entstehen, welche letztere durch Spaltung in v-Durol übergeführt wird. *Wt.*

Fr. Riedel. Ueber die Einwirkung von Cyanessigester, bezw. Benzylcyanid auf Aldehyde, Ketone, Aldehydammoniak etc.[1]). — Verfasser prüfte die Gültigkeit der von Carrick (J. pr. Chem. **45**, 500) untersuchten Condensationsreaction zwischen Benzaldehyd und Cyanessigester an einigen anderen Aldehyden. Aldehyd und Cyanessigester reagiren folgendermafsen auf einander:

$$XC\begin{matrix}H\\ \diagdown\!\!\diagup\\ O\end{matrix} + CH_2\begin{matrix}CN\\ \diagup\\ \diagdown\\ COOC_2H_5\end{matrix} = XCH = C(CN)COOC_2H_5 + H_2O.$$

Die Reaction geht in derselben Weise vor sich, wenn man die mit Cyanmethyl verbundene Carboxäthylgruppe durch andere Gruppen, z. B. Phenyl, ersetzt. Aliphatische Aldehyde und Ketone reagiren dagegen nicht mit Cyanessigester und Benzylcyanid. Wendet man jedoch statt des Aldehyds Aldehydammoniak an, so gelingt auch hier die Reaction mit Cyanessigester. p-Oxy-α-cyanzimmtsäureester, $(OH)C_6H_4CH{=}C(CN)COOC_2H_5$, entsteht bei der Einwirkung von p-Oxybenzaldehyd auf Cyanessigester. Als Condensationsmittel dient Natriummethylat. Der Ester schmilzt bei 162 bis 163° aus Eisessig; leicht löslich in absolutem Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe, durch Wasser wird er wieder ausgefällt. Permanganat wird reducirt. p-Oxyacetyl-α-cyanzimmtsäureester, $OC_2H_3O{-}C_6H_4{-}CH{=}C(CN)COOC_2H_5$, Schmelzp. 87,5° (aus absolutem Alkohol). Brom wird von p-Oxyphenyl-α-cyanacrylsäureester addirt unter Bildung eines Körpers, $C_{19}H_{16}N_2BrO_3$, dessen Constitution nicht festgestellt werden konnte. Durch Verseifung des Esters entsteht eine Säure, $C_{10}H_{10}O_6$, Schmelzp. 232°. Dieselbe ist wahrscheinlich Dioxybenzylmalonsäure:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}OH\\ CH(OH){-}CH{<}\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\end{matrix}.$$

Läfst man o-Nitrobenzaldehyd auf Cyanessigester einwirken, so erhält man o-Nitrocyanzimmtsäureester, $NO_2{-}C_6H_4{-}CH{=}C(CN)COOC_2H_5$, Schmelzp. 96°, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol,

[1]) J. pr. Chem. **54**, 533—555.

schwer löslich in heifsem Ligroin, fast unlöslich in kaltem und heifsem Wasser. Brom wirkt auf diesen Ester nicht ein. Die freie o-Nitrocyanzimmtsäure schmilzt bei 223°. Aus m-Nitrobenzaldehyd und Cyanessigester entsteht m-Nitro-α-cyanzimmtsäureester, Schmelzp. 127 bis 128°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Gegen Brom ist dieser Ester ebenfalls beständig. Die freie m-Nitro-α-cyanzimmtsäure schmilzt bei 172°. — Ein Gemisch von Methylal und Benzylcyanid giebt beim Einleiten von Salzsäuregas Methylendiphenylacetamid, $CH_2(NHCOCH_2C_6H_5)_2$; Schmelzp. 208°. Ersetzt man das Wasserstoffatom im Aldehyd durch ein anderes Radical, so tritt nur in bestimmten Fällen, nämlich bei Desoxybenzoin und Benzylcyanid, resp. Cyanessigester, Condensation nach dem allgemeinen Schema ein. Condensationsversuche mit Benzil, Benzoin, Hydrobenzoin, Acetophenon, Acetessigester waren erfolglos. Aus Benzylcyanid und Desoxybenzoin entsteht eine Verbindung, $C_{22}H_{17}N$, der die folgende Constitution zukommt:

$$\begin{matrix} CN \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot C_6H_5. \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Diese Substanz hat den Schmelzp. 212°, ist unlöslich in Wasser, Benzol und Aether, etwas löslicher in Chloroform und heifsem Ligroin, leicht löslich in Eisessig. Aus Cyanessigester und Desoxybenzoin entsteht eine Verbindung folgender Constitution:

$$\begin{matrix} CN \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix};$$

diese bildet weifse Krystalle, Schmelp. 163°. Cyanessigester läfst sich nicht mit Acetaldehyd, wohl aber mit Aldehydammoniak condensiren. Das entstehende Product hat die Zusammensetzung $C_7H_{10}N_2O_3$ und läfst sich aus heifsem Wasser in schönen Krystallen erhalten. Beim Kochen mit Wasser spaltet dasselbe Paraldehyd ab, entwickelt mit Natronlauge Ammoniak, reducirt eine Silbernitratlösung und giebt beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohre eine Verbindung, $C_6H_9N_2O$. Bei der Einwirkung von Diacetonitril auf Aldehydammoniak entsteht eine leicht zersetzliche Verbindung $C_4H_9N_2O$ von noch unbekannter Constitution. — Die in analoger Weise gemachten Versuche mit Aldehydammoniak und Cyanessigsäure, Malonsäure, Malonsäureester und Acetessigester ergaben krystallinische, leicht zersetzliche Verbindungen. *Bru.*

Marussia Bakunin[1]) hat ihre[2]) Untersuchungen über die

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, II, 34—48. — [2]) Daselbst **25**, I, 137.

stereoisomeren Phenylnitrozimmtsäuren fortgesetzt. Von den gewöhnlichen Phenylnitrozimmtsäuren schmilzt die Orthosäure bei 195°, die Metasäure bei 181° und die Parasäure bei 214°; von den Alloisomeren schmilzt die Orthosäure bei 147°, die Metasäure bei 195° und die Parasäure bei 143°. Bei der Untersuchung der Einwirkung des Lichtes auf die alloisomeren Säuren ergab sich, dafs die alloisomere Parasäure vom Schmelzp. 195° durch directes Sonnenlicht in die Säure vom Schmelzp. 219° umgewandelt wurde, welche selbst aber keine Umwandlung durch das Sonnenlicht erleidet. Bei der Einwirkung des Lichtes auf die Orthosäure vom Schmelzp. 147° wurde kein Resultat erzielt. Dagegen wurde auch die Metasäure vom Schmelzp. 195° durch das Licht theilweise in die isomere Säure vom Schmelzp. 181° umgewandelt, welche Umwandlung aber durch die Gegenwart von Jod verhindert wurde. Auer'sches Glühlicht erwies sich wirkungslos auf die drei alloisomeren Säuren, und ebenso auch auf die ortho- und paragewöhnliche Säure. Die metagewöhnliche Säure dagegen vom Schmelzp. 181° wird hierdurch theilweise in die isomere vom Schmelzp. 195° umgewandelt. Analoge Versuche mit X-Strahlen sind im Gange. Ebenso wie die Zimmtsäuren und Allozimmtsäuren verhalten sich auch die nitroisomeren Säuren gegen Anilin und p-Toluidin, indem die gewöhnlichen isomeren Säuren sich damit nicht verbinden, die alloisomeren Säuren damit gut charakterisirte Verbindungen liefern. So krystallisirt das *Anilinsalz der Allophenyl-o-nitrozimmtsäure* in gelben, bei 133° schmelzenden Nadeln, das *Anilinsalz der Allophenyl-m-nitrozimmtsäure* in schönen, glänzenden, gelben, bei 161 bis 162° schmelzenden Tafeln, das *Anilinsalz der Allophenyl-p-nitrozimmtsäure* in seideglänzenden, kanariengelben, in Wasser, Chloroform, Benzol und Alkohol leicht, in Aceton, Essigäther und Methylalkohol und Toluol sehr leicht, in Aether und Petroläther wenig löslichen, bei 167 bis 168° schmelzenden Nädelchen, das *p-Toluidinsalz der Allophenyl-o-nitrozimmtsäure* in gelben, annähernd bei 105° schmelzenden Nädelchen, das *p-Toluidinsalz der Allophenyl-m-nitrozimmtsäure* in feinen, gelben, bei 143 bis 144° schmelzenden Blättchen und endlich das *p-Toluidinsalz der Allophenyl-p-nitrozimmtsäure* in seideglänzenden, hellgelben, bei 181 bis 182° schmelzenden Nädelchen. Bezüglich der schon früher (l. c.) beschriebenen Baryumsalze der isomeren Säuren ist noch nachzutragen, dafs das *Baryumsalz* der bei 195° schmelzenden Allometasäure einmal in wenig glänzenden, kanariengelben Nadeln und dann auch in grofsen, durchsichtigen, glänzenden, prismatischen Krystallen erhalten wurde. Von den Methyläthern wurde

der Schmelzpunkt des *Methyläthers* der Allometasäure vom Schmelzp. 195° bei 113 bis 115° und der Schmelzpunkt des *Methyläthers* der Alloparasäure vom Schmelzp. 143° wurde bei 148 bis 150° gefunden. Bei der Reduction geben die gewöhnlichen Säuren wie auch die alloisomeren Säuren die gleichen Producte. — Dieselbe[1]) untersuchte im Anschlufs hieran auch die beiden *stereoisomeren Phenylzimmtsäuren* und stellte folgende Unterschiede derselben fest: Die *Phenylzimmtsäure* vom Schmelzp. 172° krystallisirt in äufserst feinen, schneeweifsen, seideglänzenden Nadeln, sie verbindet sich nicht mit Anilin. Ihr *Methyläther* ist fest und ihr *Baryumsalz* krystallisirt in glänzenden, 4 Mol. Krystallwasser enthaltenden Tafeln. Die bei 136 bis 137° schmelzende *Phenylzimmtsäure* bildet weifse, glasglänzende Nadeln. Sie löst sich leichter in Wasser, wie die andere Säure und verbindet sich mit Anilin zu einem in weifsen, glänzenden, bei 128° schmelzenden Nädelchen krystallisirenden Körper. Ihr *Baryumsalz* wird entweder in glasglänzenden, 3 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln oder in dicken, durchsichtigen, glänzenden, 5 Mol. Krystallwasser enthaltenden Prismen erhalten. Ihr Methyläther ist flüssig. Von diesen beiden isomeren Phenylzimmtsäuren wird die Säure mit dem Schmelzp. 136°, weil sie stets sich in geringerer Menge bildet, sich in Wasser leichter löst und die Fähigkeit besitzt, sich mit Anilin zu verbinden, als die *Allophenylzimmtsäure* bezeichnet. *Wt.*

E. Baumann und E. Fromm. Ueber die Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte organische Verbindungen. Disulfid der Thiobenzoylessigsäure[2]). — Verfasser haben in früheren Mittheilungen gezeigt, dafs Stilben und Schwefel Tetraphenylthiophen und ähnlich Styrol mit Schwefel Diphenylthiophen liefert. Auch Zimmtsäure gab beim Erhitzen mit Schwefel unter Kohlendioxydabspaltung Diphenylthiophen[3]). Neuerdings[4]) hat auch Michael die Addition von Schwefel an ungesättigten Verbindungen studirt und unter anderem gefunden, dafs Schwefel und Acetylendicarbonsäureester sich zu Thiophentetracarbonsäureester vereinigen. Verfasser haben daher in Verfolgung ihrer früheren Versuche durch Addition von Schwefel an Zimmtsäureester Diphenylthiophendicarbonsäureester darstellen wollen. Beim Erhitzen der Componenten auf 250 bis 260° spaltet sich aber Alkohol ab und es bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute ein Körper, der als

---

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, II, 48—55. — [2]) Ber. **30**, 110—117. — [3]) Ber. **28**, 890. — [4]) Daselbst, S. 1633.

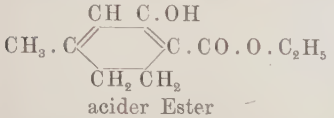
inneres Disulfid einer tautomeren Thiobenzoylthioessigsäure (β-Sulfhydrothiozimmtsäure) zu betrachten ist:

$$C_6H_5CH{=}CHCOOC_2H_5 + 2S = C_6H_5C{=}CH{-}CO + C_2H_5OH.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad S\text{———}S$$

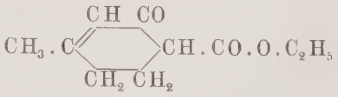
Das Disulfid bildet geruchlose, gelbe Tafeln vom Schmelzp. 117°; durch Destillation mit Kalilauge resultirt Acetophenon, $C_6H_5CO\,CH_3$, auch beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich langsam vollständig. Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 130 bis 180° erhielt man aus dem Disulfid Bis-Diphenylpyrazolon:

$$\left[\begin{matrix} C_6H_5N\text{———}CO \\ \quad\quad\quad\

Ester wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt, der neutrale Ester bleibt farblos. Durch Behandlung mit Natriumäthylat geht der neutrale Ester in die acide Form über, weshalb den beiden Estern nicht die von Hagemann angenommene Formel zukommen kann. Die beiden Ester sind vielmehr tautomere Verbindungen nach folgenden Formeln:

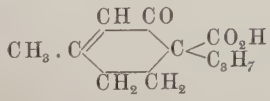


acider Ester

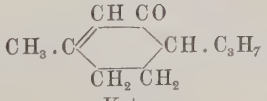


neutraler Ester.

Damit stimmen auch die Molekularrefractionen; es ergab die acide Form den Brechungsexponenten 1,4859, Dichte 1,0816, Molekularrefraction 48,38 (berechnet 48,51), während die neutrale Form den Brechungsexponenten 1,4823, Dichte 1,0817, Molekularrefraction 47,95 (berechnet 47,54) zeigte. Einen weiteren Beweis liefert die Entstehung desselben Isopropylderivates aus beiden Estern. Ester der isopropylsubstituirten Säure aus dem aciden Ester. Eine Lösung von 3,2 g Natrium in 45 g absolutem Alkohol wurde nach einander mit 25 g des aciden Esters und 35 g Isopropyljodür versetzt, dann zwei bis drei Stunden gekocht. Das erhaltene ölige Product wurde bei 18 mm Druck rectificirt. Der so dargestellte Cyklo-3-methyl-6-isopropyl-Δ_2-hexenon-6-carbonsäureäthylester siedet unter 18 mm Druck bei 157 bis 158°, das specifische Gewicht ist 1,0646 bei 17°, der Brechungsexponent 1,48382. Beim Verseifen geht der Ester in die entsprechende Säure über, welche aus Aether-Petroläther in wasserhellen, bei 119 bis 120° schmelzenden Prismen krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist und ein beständiges Silbersalz in langen, durchsichtigen Nadeln bildet. Bei der Destillation spaltet die Säure Kohlensäure ab und es geht eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, welche bei 217 bis 219° siedet, dem Campher isomer ist und ein Oxim in diamantglänzenden, derben, monoklinen Krystallen liefert. Der neutrale Ester liefert die gleichen Isopropylderivate. Nach der Entstehungsweise kommt denselben folgende Formel zu:



Säure



Keton.

Es wird daher das Keton dem Menthon sehr nahe stehen und sich vielleicht in dieses und in Terpene verwandeln lassen. *Kl.*

R. Anschütz[1]) fand bezüglich der *Bildung freier Phenolcarbonsäurechloride* folgende Gesetzmäfsigkeit: „o-Oxybenzoësäuren, bei denen die zweite o-Stellung in Bezug auf das Phenolhydroxyl substituirt ist, geben bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid die freien Phenolcarbonsäurechloride.“ Die beiden o-ständigen Substituenten schützen das Phenolhydroxyl vor dem Angriff des sich bildenden Phosphoroxychlorids. Von den auf solche Weise dargestellten Phenolcarbonsäurechloriden schmilzt das *3-Methylsalicylsäurechlorid* bei 27 bis 28°, das *3-Chlorsalicylsäurechlorid* bei 62 bis 63°, das *3-Nitrosalicylsäurechlorid* bei 60°, das *3-5-Dichlorsalicylsäurechlorid* bei 79°, das *3-5-Dibromsalicylsäurechlorid* bei 87°, das *3-5-Dijodsalicylsäurechlorid* bei 67 bis 68°, das *3-5-Dinitrosalicylsäurechlorid* bei 69 bis 70°, das *3-Nitro-5-chlorsalicylsäurechlorid* ist flüssig, das *3-Nitro-5-bromsalicylsäurechlorid* schmilzt bei 56,5°, das *5-Nitro-3-bromsalicylsäurechlorid* bei 51°, das *Oxyuvitinsäuredichlorid* bei 67 bis 68°, das *α-Oxy-β-naphtoësäurechlorid* bei 82 bis 84°. Das aus dem 3-5-Dichlorsalicylsäurechlorid durch Behandeln mit 3-5-dichlorsalicylsaurem Silber gewonnene *3-5-Dichlorsalicylsäureanhydrid*, $C_6H_2Cl_2(OH)CO–O–OC(OH)Cl_2H_2C_6$, schmilzt bei 186 bis 187°. Phosphoroxychloridabkömmlinge der Phenolcarbonsäurechloride wurden beim Behandeln von o-, m-, p-Oxybenzoësäure, α-, β-Kresotinsäure und von 5-Chlorsalicylsäure mit Phosphorpentachlorid erhalten. Phosphortrichlorid wirkt in gleicher Weise wie auf Salicylsäure[2]), so auch auf o-Methylsalicylsäure ein unter Bildung des bei 36 bis 37° schmelzenden *o-Methylsalicylochlorphosphins*, $(CH_3)C_6H_3$ [–COO, –OPCl]. *Wt.*

Josef Rosenberg. Verfahren zur Darstellung eines Tribromsalols vom Schmelzp. 195°. D. R.-P. Nr. 94284[3]). — Ueberschüssiges Brom wirkt direct auf Salol unter Bildung eines *Tribromsalols* vom Schmelzp. 195° ein. Diese Verbindung hat im Gegensatz zu dem bisher bekannten Tribromsalol die Fähigkeit, Säure- und Alkoholradicale aufzunehmen; sie soll als Heilmittel Verwendung finden. *Se.*

Th. van Waveren[4]) wies darauf hin, dafs die *m-Chlor-*, *-Brom-* und *-Jodsalicylsäure* sich leicht und glatt aus den entsprechenden Zuckersalicylsäuren darstellen lassen, welche beim Kochen mit Salzsäure in Glycose und die Halogensalicylsäure gespalten werden. Zur Gewinnung einer Zuckerchlorsalicylsäure

[1]) Ber. **30**, 221. — [2]) Anschütz u. O. W. Emery, JB. f. 1887, S. 1991 ff. — [3]) Patentbl. **18**, 750. — [4]) Arch. Pharm. **235**, 566.

wurde Chlorsalicinlösung (1:50) mit der nach dieser Gleichung: $3\,C_6H_3Cl(O.C_6H_{11}O_5)CH_2OH.2\,H_2O + 2\,K_2Mn_2O_8 = 3\,C_6H_3Cl(O.C_6H_{11}O_5)COOK + KH_3Mn_4O_{10} + 3\,H_2O$ berechneten Menge Kaliumpermanganat (1 proc. Lösung) bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt und die so erhaltene Zuckerchlorsalicylsäure durch Kochen mit starker Salzsäure glatt in Glucose und in die weifse, nadelförmige, bei 172° schmelzende Krystalle bildende *m-Chlorsalicylsäure*, $C_6H_3Cl(OH)COOH$, gespalten. Die auf gleiche Weise aus der Zuckerbromsalicylsäure erhaltene *m-Bromsalicylsäure*, $C_6H_3Br(OH)COOH$, stellt weifse, nadelförmige, bei 165° schmelzende Krystalle dar. Die endlich durch Kochen der Zuckerjodsalicylsäure dargestellte *m-Jodsalicylsäure*, $C_6H_3J(OH)COOH$, krystallisirt in weifsen, bei 196° schmelzenden Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_4JO_3)_2Ba.4\,H_2O$, bildet schwach gelb gefärbte, zu Rosetten vereinigte Krystalle, das *Natriumsalz*, $C_7H_4JO_3Na$, kleine, gelbliche, krystallwasserfreie Blättchen, das *Kaliumsalz*, $C_7H_4JO_3K$, wasserfreie, leicht lösliche Krystalle, das *Silbersalz*, $C_7H_4JO_3Ag$, einen gelblichen Niederschlag. Durch Schmelzen mit Kalilauge von 50 Proc. wird die Jodsalicylsäure in die farblose, bei 199° schmelzende Krystalle bildende Oxysalicylsäure, $C_6H_3(OH)_2COOH$, und diese weiter in Hydrochinon übergeführt und damit erwiesen, dafs die Jodsalicylsäure als Metaverbindung anzusprechen ist. *Wt.*

Das der Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline[1]) patentirte Verfahren zur *Darstellung von Jodderivaten der Oxybenzoësäuren* beruht auf der Umwandlung der Oxybenzoësäureäther in Jodderivate durch Behandeln derselben mit Jod bezw. auf der Aetherificirung der jodirten Säuren. Zu dem Ende fügt man zu einer alkoholischen Lösung eines Salicylsäureäthers (1 Mol.) eine Lösung von Jod (2 Mol.) in Alkohol unter Zusatz von Quecksilber-, Zink- oder Bleioxyd im Ueberschufs, fällt aus dem Filtrat das Quecksilber mit Schwefelammonium aus und läfst den dijodirten Ester auskrystallisiren. Oder man läfst zu einer Lösung von Jod (2 Mol.) in Jodkalium eine verdünnte, alkalische Lösung eines Salicylsäureäthers (1 Mol.) hinzufliefsen und setzt den gebildeten dijodirten Ester durch Säurezusatz in Freiheit. *Wt.*

Nach dem A. Gallinek und E. Courant[2]) in Berlin patentirten Verfahren *zur Darstellung von Dijodsalicylsäureestern* stellt man entweder aus der Salicylsäure zuerst Salicylsäurealkylester dar und jodirt dieselben oder man führt die Salicylsäure erst in

[1]) Monit. scientif. [4] **11**, 21, Patente; Franz. Pat. Nr. 254704. — [2]) Patentbl. **18**, 732; D. R.-P. Nr. 94097.

die Dijodsalicylsäure und diese in die Ester über. Der so gewonnene *Dijodsalicylsäure-Methyläther* krystallisirt in feinen, glänzenden, bei 110° schmelzenden, in kaltem Alkohol schwer, in Wasser sehr schwer, in siedendem Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln. Der *Dijodsalicylsäure-Aethyläther*, welcher in Alkohol und Aether schwerer löslich ist, wie der Methyläther, bildet bei 132° schmelzende, in Wasser sehr schwer lösliche, quadratische Täfelchen. Beide Ester, aber besonders der Methyläther, sind ein zuverlässiges Ersatzmittel für Jodoform, stehen demselben bezüglich ihrer Heilwirkung nicht nach, sind ihm aber überlegen, insofern sie völlig geruchlos und nicht giftig sind und keinerlei locale und allgemeine Intoxicationserscheinungen hervorrufen. *Wt.*

Nach dem der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[1]) ertheilten Zusatzpatent für das *Verfahren zur Darstellung von Chloriden substituirter Salicylsäure* läfst sich in derselben Weise, wie die im Hauptpatent genannten Disubstitutionsproducte der Salicylsäure auch die *Dijodsalicylsäure* (1.2.3.5) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid leicht und glatt in das entsprechende Chlorid überführen. Das so gewonnene *Dijodsalicylsäurechlorid* bildet gelbe, bei 97 bis 98° schmelzende Krystallaggregate und dient ebenso, wie die im Hauptpatent genannten Chloride, zur Herstellung von Substanzen für pharmaceutische Zwecke. Gegenüber den in der Patentschrift Nr. 89596 beschriebenen analogen Körpern ist der Gehalt an Jod in dieser Verbindung hervorzuheben. *Wt.*

Nach dem L. Limpach[2]) in Berlin patentirten Verfahren zur *Darstellung von Salicylessigsäure* entsteht die *Salicylessigsäure* in fast quantitativer Ausbeute, wenn man das Natriumsalz des o-Oxybenzamids oder dasjenige des o-Oxybenzonitrils mit monochloressigsauren Salzen umsetzt und die Säureamid- oder Nitrilgruppe durch Kochen mit Natronlauge verseift. Die Verbindung besitzt hervorragende antiseptische Eigenschaften. *Wt.*

M. Bialobrzeski u. M. Nencki[3]) erhielten *Acetsalicylsäure*, $C_6H_3(OH)(COCH_3)(COOH)$, durch Eintragen von Eisenchlorid (100 g) in kleinen Portionen in ein Gemisch von Salicylsäure (80 g) und Acetylchlorid, Erhitzen der gebildeten Schmelze auf 100 bis 115°, Uebergiefsen derselben mit kaltem Wasser, Lösen der hierbei zurückbleibenden gelben Masse in siedendem Wasser und Ansäuern der wässerigen Lösung mit Salzsäure. Die hierbei aus-

[1]) Patentbl. **18**, 411; D. R.-P. Nr. 92537; Zusatz zum D. R.-P. Nr. 89596. — [2]) Patentbl. **18**, 541; D. R.-P. Nr. 93110. — [3]) Ber. **30**, 1776.

fallende, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte, durch Kochen mit etwas Kaliumpermanganat entfärbte *Acetsalicylsäure* bildet bei 210° schmelzende, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln. Die Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Das *Oxim*, $C_6H_3(OH)(C[=NOH, -CH_3])(COOH)$, durch Erwärmen der Säure (3 g) mit Hydroxylaminchlorhydrat (2 g) und Kalihydrat (3 g) in alkoholischer Lösung, Abdunsten des Alkohols, Lösen des Rückstandes in Wasser und Ansäuern mit Salzsäure dargestellt, fällt in weifsen, bei 175° schmelzenden Krystallnadeln aus. Eisenchlorid färbt die Lösung des Oxims violett. Das durch Kochen der Säure (1 Thl.) mit Phenylhydrazin (3 Thle.) in alkoholischer Lösung gewonnene *Hydrazon*, $C_6H_3(OH)(C[=NNHC_6H_5, -CH_3])(COOH)$, krystallisirt in gelben, bei 212° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Die Salze der Acetsalicylsäure sind in Wasser leicht löslich und ihre Lösungen werden, wie die der freien Säure, durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Das *Natriumsalz*, $C_9H_7O_4Na \cdot 3H_2O$, krystallisirt in weifsen, in Alkohol wenig löslichen Tafeln, das *Kaliumsalz*, $C_9H_7O_4K \cdot {}^1/_2H_2O$, in gelblichen, mikroskopischen, in Alkohol wenig löslichen Nadeln, das *Ammoniumsalz*, $C_9H_7O_4NH_4 \cdot H_2O$, in langen, in Alkohol ziemlich leicht löslichen Nadeln, das *Baryumsalz*, $(C_9H_7O_4)_2Ba \cdot 2H_2O$, in röthlich gefärbten, in kaltem Wasser nur wenig, in heifsem Wasser leichter, in Alkohol nicht löslichen Krystallen. Die Acetylsalicylsäure enthält die Acetylgruppe wahrscheinlich in p-Stellung zum Hydroxyl. Durch den Eintritt des Acetyls in den Benzolkern schwächt sich die antiseptische Wirkung der Salicylsäure wesentlich ab. In wässerigen, bei der Brut-temperatur gesättigten Lösungen der Säure wird Zucker durch Hefe vergohren, und ebenso hindert eine gesättigte Bouillonlösung der Säure das Wachsthum von Typhusbacillen und Erysipelcoccen nicht. Für den Thierkörper ist die Säure, selbst in gröfseren Dosen, ungiftig und wird, innerlich einverleibt, von den Pflanzenfressern unverändert wieder ausgeschieden. *Wt.*

G. H. Weifs in Berlin. Aminooxycarbanilcarbonsäure und Azofarbstoffe aus derselben. Engl. Pat. Nr. 17207 vom 4. Aug. 1896, D. R.-P. Nr. 94634, Franz. Pat. Nr. 258734 [1]). — Nitroamidosalicylsäure vom Schmelzp. 220° wird mittelst der theoretisch nothwendigen Menge Alkali und Wasser gelöst und bei 35° ein Strom Phosgengas durchgeleitet, bis eine gezogene Probe nicht mehr

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 609; Patentbl. **18**, 790; Chemikerzeit. **21**, 566.

diazotirbar ist. Nach dem Ausscheiden mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bildet das Product Nadeln vom Schmelzp. 263°, welche in Wasser und Alkohol, nicht aber in Benzol löslich sind. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man daraus die *Aminooxycarbanilcarbonsäure*, $C_6H_2(NH_2)(CO_2H)NH.CO.O$, in farblosen Nadeln, welche bei 252° schmelzen. Diazotirt und mit den gewöhnlichen Azofarbstoffcomponenten vereinigt, entstehen aus dieser Säure Farbstoffe, welche mit Chrom gebeizte Wolle sehr echt anfärben. *Sd.*

Ch. Walker. Ueber die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf o-Methoxysulfaminbenzoësäure[1]). — Beim Schmelzen von o-Methoxysulfaminbenzoësäure, $C_6H_3(-COOH, -OCH_3, -SO_2NH_2)$, mit Kaliumhydroxyd entsteht nicht die correspondirende Dihydroxybenzoësäure, sondern es bildet sich dabei die *Orthoxysulfaminbenzoësäure*, $C_6H_3(-COOH, -OH, -SO_2NH_2)$, welche aus Wasser in weifsen, unter Zersetzung bei 231° schmelzenden Nadeln krystallisirt und in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine rothe Färbung giebt. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3(-COO, -OH, -SO_2NH_2)]_2Ba.4H_2O$, wird in Aggregaten feiner, weifser Nadeln erhalten. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_3(-COO, -OH, -SO_2NH_2)]_2Ca.6H_2O$, bildet lange, faserige Nadeln. Das *Natriumsalz*, $C_6H_3(COONa, -OH, -SO_2NH_2).1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in kurzen, weifsen Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_6H_3(COOAg, -OH, -SO_2NH_2)$, fällt aus der wässerigen Lösung in Nadeln aus und zersetzt sich beim Erhitzen über 200°, ohne zu schmelzen. Beim dreistündigen Erhitzen von o-Methoxysulfaminbenzoësäure mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150 bis 160° wurde als Product Salicylsäure erhalten. *Wt.*

A. Einhorn u. R. Heinz. Orthoform, ein Localanästheticum für Wundschmerz, Brandwunden, Geschwüre etc.[2]). — Wider Erwarten zeigen aromatische Amidooxybenzoësäureester sämmtlich anästhesirende Wirkung und zwar bessere, als ihre Benzoylverbindungen. Von den untersuchten 37 Verbindungen erwies sich der p-Amido-m-oxybenzoësäuremethylester, Nadeln vom Schmelzp. 120°, am geeignetsten für die praktische Therapie. Unter dem Namen *Orthoform* in den Handel gebracht, stellt dieses Localanästheticum ein voluminöses geruch- und geschmackloses Pulver dar, das wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser nur sehr

[1]) Amer. Chem. J. **19**, 578—580. — [2]) Münch. med. Wochenschr. **44**, 931—934; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 671—673.

langsam resorbirt und weggeschafft werden kann. Orthoform reizt die zu behandelnden Stellen nicht und hat sich bereits in vielen Fällen bei Operationen etc. bewährt. *Rh.*

K. Auwers[1]) wies in einer Notiz über einige *Derivate der p-Oxybenzoësäure und Anissäure* darauf hin, dafs die von ihm aus der von Roehrig und ihm[2]) dargestellten m-Amido-p-oxybenzoësäure durch Ersatz der Amidogruppe nach dem Sandmeyer'schen Verfahren[3]) durch Chlor als schweres, weifses Pulver erhaltene *m-Chlor-p-oxybenzoësäure*, $C_6H_3Cl(OH)COOH$, den Schmelzp. 165 bis 166° zeigt. Der durch Digestion der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellte *Methyläther*, $C_6H_3Cl(OH)COOCH_3$, krystallisirt aus Ligroin in derben, flachen, bei 106 bis 107° schmelzenden, mit Ausnahme von Ligroin und Wasser in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslichen Nadeln. Die ebenfalls aus der m-Amido-p-oxybenzoësäure durch Diazotirung und Digestion mit Jodkalium auf dem Wasserbade gewonnene *m-Jod-p-oxybenzoësäure*, $C_6H_3J(OH)COOH$, bildet flache, glänzende, in Alkohol und Aether leicht, in Eisessig und heifsem Wasser mäfsig, in Benzol und Chloroform wenig, in Ligroin fast nicht lösliche, bei 173,5 bis 174,5° schmelzende Nadeln. Der *Methyläther*, $C_6H_3J(OH)COOCH_3$, wird aus Ligroin in glänzenden, bei 155 bis 156° schmelzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Zur Darstellung von *m-Amidoanissäure*, $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)COOH$, wurde Anissäure durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure in die bei 188 bis 189° schmelzende m-Nitroanissäure übergeführt, diese in den Methyläther vom Schmelzp. 109 bis 110° umgewandelt und derselbe in alkoholisch wässeriger Lösung mit Aluminiumamalgam zu *m-Amidoanissäure-Methyläther*, $C_9H_{11}NO_3$, reducirt, welcher aus heifsem Ligroin in farblosen, bei 85 bis 86° schmelzenden, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Durch Verseifen des Esters mit Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure wurde die *m-Amidoanissäure* nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in concentrisch verwachsenen, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Balbiano[4]) constant bei 204° schmelzenden Nädelchen erhalten. Der aus dem m-Amidoanissäure-Methyläther durch Ersatz der Amidogruppe nach dem Sandmeyer'schen Verfahren durch Chlor gewonnene *m-Chloranissäure-Methyläther*, $C_9H_9ClO_3$, wird in Blättchen oder Nadeln krystallisirt erhalten, welche bei 94,5 bis 95,5° schmelzen und in

---

[1]) Ber. **30**, 1473—1478. — [2]) Ber. **30**, 988. — [3]) JB. f. 1884, S. 467 f. — [4]) JB. f. 1884, S. 1213.

Alkohol und Ligroin mäfsig, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die hierbei als Nebenproduct durch theilweise Verseifung des Esters entstehende *m-Chloranissäure* zeigt den Schmelzp. 213°, während Schall und Dralle[1]) für ihre durch Oxydation von Chlor-p-kresol-Methyläther erhaltene Säure den Schmelzp. 214 bis 215° angeben. *Wt.*

Das der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.[2]) patentirte Verfahren zur *Darstellung von substituirten Orthotoluylsäuren* beruht darauf, dafs beim Verschmelzen der von der Naphtalin-m-disulfosäure sich ableitenden Trisulfosäuren, welche die dritte Sulfogruppe in dem noch nicht substituirten Benzolring enthalten, mit Alkalien je nach der Stellung der dritten Sulfogruppe *o-* bezw. *p-Oxy-o-toluylsäure* oder m-Kresol entsteht. Ebenso wie diese Naphtalintrisulfosäuren verhalten sich auch die von ihnen durch Ersatz einer oder zweier Sulfogruppen durch die Hydroxyl- oder Amidogruppe sich ableitenden Verbindungen. Auf diese Weise wurde die *o-Oxy-o-toluylsäure* aus der Naphtalin-α_1-β_2-α_3-trisulfosäure, aus der β_1-Naphtylamin-α_2-α_4-disulfosäure, aus der α_1-Amido-α_3-β_1-disulfosäure und aus der Amidonaphtolsäure des D. R.-P. Nr. 73276, ferner die *p-Oxy-o-toluylsäure* aus der Naphtalin-α_1-β_2-β_4-trisulfosäure, aus der α_1-Naphtylamin-β_2-β_4-disulfosäure und aus der α_1-Naphtol-β_2-β_4-sulfosäure bezw. Amidonaphtolsulfosäure *B* dargestellt. *Wt.*

L. Bouveault[3]) hat die früher von ihm beschriebene *Darstellungsweise*[4]) *der Glyoxylsäuren der aromatischen Reihe* dahin abgeändert, dafs er molekulare Mengen von dem Kohlenwasserstoff und Aethyloxalylchlorid mit dem gleichen Gewicht Nitrobenzol versetzt, die Hälfte des zur Verwendung kommenden Aluminiumchlorids zugiebt, das Gemisch mit Schwefelkohlenstoff überschichtet und nun in das Gemisch nach und nach 1 Mol. Aluminiumchlorid einträgt. Nach beendeter Reaction wird mit Wasser zersetzt, die Schwefelkohlenstofflösung mit angesäuertem Wasser und dann mit Soda gewaschen, der Schwefelkohlenstoff aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Das bei der Verseifung des so erhaltenen Glyoxalsäureäthers entstehende Alkalisalz wird mit Salzsäure zersetzt, die Säure mit Aether extrahirt und die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Säure aus trockenem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, worin die Glyoxylsäuren in der Hitze sehr leicht, in der Kälte nur sehr

[1]) JB. f. 1884, S. 997. — [2]) Patentbl. **18**, 205; D. R.-P. Nr. 91201. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 363—366. — [4]) JB. f. 1896, S. 1228.

wenig löslich sind. Die aromatischen Glyoxylsäuren sind starke Säuren, sie lassen sich nicht durch Essigsäure in ihren Verbindungen ersetzen. Durch Anwendung von Amyloxalylchlorid an Stelle von Aethyloxalylchlorid wurden auch der Anisolglyoxylsäure-Amyläther und der Veratrolglyoxylsäure-Amyläther erhalten. Dagegen gelang die Darstellung des Phenylglyoxylsäure-Amyläthers nicht. Während der Phenylglyoxylsäure-Aethyläther beständig ist, zersetzt sich der Phenylglyoxylsäure-Amyläther, und auch der sich vom p-Cymol des Camphers ableitende Cymylglyoxylsäure-Aethyläther zersetzt sich zum Theil. In Folge einer anderen Zersetzung der Glyoxylsäureäther findet man in den Mutterlaugen der Glyoxylsäuren häufig noch die correspondirenden Carbonsäuren. Unter dem Einfluſs der Hitze zersetzen sich die Glyoxylsäuren bekanntlich nach den beiden Gleichungen: I. $RCOCOOH = RCOH + CO_2$ und II. $RCOCOOH = RCOOH + CO$. Vermittelst des Anilins und Hydrazins gelang es, die Zersetzung der Glyoxylsäuren nur im ersteren Sinne sich vollziehen zu lassen, wobei die Aldehyde in guter Ausbeute erhalten wurden. Werden die Glyoxylsäuren dagegen in concentrirter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung bis zur Beendigung der Gasentwickelung auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen, so erhält man die correspondirenden Säuren in völlig reinem Zustande. Auf diese Weise wurden aus der m-Xylylglyoxylsäure und der Pseudocumylglyoxylsäure die m-Xylylcarbonsäure vom Schmelzp. 125° und die Durylsäure vom Schmelzp. 149° gewonnen. Die Chloride der Glyoxylsäuren darzustellen, gelang nicht. — Hieran anschliefsend hat L. Bouveault[1]) die von ihm durch Condensation von Aethyloxalylchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach der oben angegebenen Methode dargestellten *aromatischen Glyoxylsäuren* näher beschrieben. Die durch Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Benzol entstehende Phenylglyoxylsäure wurde durch Behandeln mit Hydrazinsulfat ($^1/_2$ Mol.) in alkalischer Lösung in die *Hydrazonphenylglyoxylsäure*, $C_6H_5–C(COOH)=N–N=C(COOH)–C_6H_5 . H_2O$, übergeführt, welche in kleinen, gelben, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in heifsem Wasser wenig, in kaltem Wasser sehr wenig löslichen Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen auf 150 bis 180° unter Kohlensäureentwickelung in das bei 93° schmelzende Hydrazon des Benzylaldehyds übergeht. Der bei der Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Toluol entstehende *p-Kresylglyoxylsäure-Aethyläther*, $C_{11}H_{12}O_3$, siedet unter 10 mm

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 366—372.

Druck bei 148 bis 149°. Die durch Verseifung desselben gewonnene *p-Kresylglyoxylsäure* siedet ohne Zersetzung unter 10 mm Druck bei 164° und bildet farblose, schöne, bei 97° schmelzende Krystalle. Mit Hülfe von Anilin wird sie unter Kohlensäureabspaltung vollständig in den Aldehyd übergeführt. Das *Hydrazon* desselben, $(CH_3C_6H_4CH{=}N)_2$, krystallisirt in schönen, gelben, bei 154° schmelzenden Nadeln und zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in das schöne, farblose, bei 179° schmelzende Tafeln bildende *Di-p-kresyläthylen* und Stickstoff. Das *Hydrazon der p-Kresylglyoxylsäure* ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und schmilzt unter Kohlensäureabspaltung bei 280°. Der durch Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf m-Xylol gewonnene *m-Xylylglyoxylsäure-Aethyläther* stellt eine farblose, ölige, unter 10 mm Druck ungefähr bei 175° siedende Flüssigkeit dar, welche beim Abkühlen zu schönen, hellgelben, bei 50° schmelzenden Nadeln erstarrt. Die correspondirende *m-Xylylglyoxylsäure*, $C_{10}H_{10}O_3$, wird in schönen, farblosen, bei 75° schmelzenden Tafeln erhalten und durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° in die m-Xylol-p-carbonsäure vom Schmelzp. 125° übergeführt. Durch Hydrazinhydrat wird sie in eine Hydrazonsäure umgewandelt, welche bei der Zersetzung das bei 154° schmelzende Hydrazon des correspondirenden Aldehyds liefert. Durch Anilin wird die m-Xylylglyoxylsäure in das ein dickes, farbloses, unter 10 mm Druck ungefähr bei 190° siedendes Oel darstellende *Phenylimid*, $C_6H_3(CH_3)_2{-}CH{=}NC_6H_5$, übergeführt, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in den *m-Xylylcarbonsäurealdehyd*, $C_9H_{10}O$, übergeht, der eine farblose, unter 10 mm Druck bei 99° siedende Flüssigkeit bildet. Der bei der Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Pseudocumol entstehende *Pseudocumylglyoxylsäure-Aethyläther*, $C_{13}H_{16}O_3$, ist eine farblose, unter 10 mm Druck bei 175 bis 176° (corr.) siedende Flüssigkeit. Die correspondirende *Pseudocumylglyoxylsäure* krystallisirt in feinen, farblosen, bei 76° schmelzenden Nadeln und wird durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° quantitativ in die Durylsäure vom Schmelzp. 150° übergeführt. Mit Anilin giebt die Pseudocumylglyoxylsäure ein *Phenylimid*, $C_{10}H_{12}NC_6H_5$, welches unter 10 mm Druck bei 206° (corr.) siedet, bei 62° schmilzt, in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol sehr leicht, in Methylalkohol weniger leicht löslich ist und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in den unter 10 mm Druck bei 121° (corr.) siedenden, bei 43,5° schmelzenden *Durylaldehyd*, $C_{10}H_{12}O$, übergeht, der mit Hydrazinhydrat ein bei 181° (corr.) schmel-

zendes *Hydrazon*, $(C_{10}H_{12}N)_2$, liefert. Bei der Einwirkung endlich von Aethyloxalylchlorid auf Mesitylen erhält man *Mesitylglyoxylsäure-Aethyläther*, $C_{13}H_{16}O_3$, als farbloses, unter 10 mm Druck bei 164 bis 165° (corr.) siedendes Oel. Die daraus gewonnene *Mesitylglyoxylsäure* schmilzt bei 117 bis 118° und giebt mit Hydrazinhydrat eine *Hydrazonsäure*, $(C_{11}H_{12}NO_2)_2 . {}^1/_2 H_2O$, welche feine, nadelförmige, in Aether, Benzol und Chloroform fast nicht, in Alkohol sehr leicht, in siedendem Wasser leicht lösliche Krystalle bildet, bei 200° schmilzt und dabei unter Wasser- und Kohlensäureverlust in das Hydrazon des Isodurylaldehyds übergeht. Durch Anilin wird die Mesitylglyoxylsäure in das *Phenylimid*, $C_6H_2(CH_3)_3CH{=}NC_6H_5$, umgewandelt, welches unter 10 mm Druck bei 202° (corr.) siedet, gelbe, bei 48 bis 49° schmelzende Krystalle bildet und leicht in den *Isodurylaldehyd* umgewandelt wird. Derselbe siedet unter 10 mm Druck bei 115° (corr.), krystallisirt in prachtvollen, farblosen, durchsichtigen, bei 14° schmelzenden Nadeln und verbindet sich mit Hydrazinhydrat zu dem *Hydrazon*, $(C_{10}H_{12}N)_2$, welches aus siedendem Benzol in schönen, goldgelben, bei 171° (corr.) schmelzenden Tafeln erhalten wird.

Wt.

E. Bouveault[1]) berichtete über die *Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Pseudocumol und Mesitylen*. Er erhielt bei der Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Pseudocumol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid[2]) *Pseudocumylglyoxylsäureäther* als hellgelbe, unter 10 mm Druck bei 175 bis 176° siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Die aus dem Ester erhaltene *Pseudocumylglyoxylsäure* bildet farblose, bei 76° schmelzende Krystalle. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° verwandelt sie sich unter Kohlensäureentwickelung in Durylsäure; beim Erhitzen mit Anilin giebt sie ein unter 10 mm Druck bei 206° siedendes, hellgelbe, bei 62° schmelzende Krystalle bildendes *Phenylimid*. Dasselbe geht beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in den correspondirenden *Aldehyd*, $C_6H_2(CH_3)_3COH$, über, welcher unter 10 mm Druck bei 121° siedet, in schönen, farblosen, sehr harten, bei 43,5° schmelzenden Krystallen krystallisirt und mit Hydrazin ein bei 181° (corr.) schmelzendes, in siedendem Ligroin ziemlich, in Benzol sehr leicht lösliches *Hydrazon*, $[C_6H_2(CH_3)_3CH{=}N]_2$, liefert. Der in analoger Weise dargestellte *Mesitylglyoxylsäureäther* bildet ein hellgelbes, unter 11 mm Druck bei 164 bis 165° siedendes Oel. Die daraus gewonnene *Mesitylglyoxyl-*

[1]) Compt. rend. **124**, 156. — [2]) JB. f. 1896, S. 1228, 1289, 1370.

säure schmilzt bei 117 bis 118° und liefert beim Erhitzen mit einer Hydrazinhydratlösung auf 100° die *Hydrazonsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3-C(COOH)=N-N=C(COOH)-C_6H_2(CH_3)_3 . H_2O$, welche bei 200° unter Kohlensäureentwickelung schmilzt und dabei in das Hydrazon des correspondirenden Aldehyds übergeht. Das durch Einwirkung von Anilin auf die Mesitylglyoxylsäure gewonnene *Phenylimid* siedet unter 10 mm Druck bei 202° und bildet hellgelbe, bei 48 bis 49° schmelzende Krystalle. Durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt es sich in den schon von Feith[1]) beschriebenen, correspondirenden *Aldehyd*, welcher unter 10 mm Druck bei 117° siedet und prächtige, durchsichtige, bei 14° schmelzende Krystalle darstellt. Das aus demselben dargestellte *Hydrazon* bildet schöne, gelbe, bei 171° (corr.) schmelzende, in Benzol ziemlich leicht, in Aether fast nicht lösliche Krystalle. Schliefslich fand Verfasser noch, dafs das Acetylmesitylen nicht mehr mit Hydrazinhydrat reagirt. *Wt.*

L. Bouveault[2]) untersuchte die *Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe* und erhielt bei der Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf p-Xylol *p-Xylylglyoxylsäure-Aethyläther* als farblose, unter 10 mm Druck bei 155 bis 156° siedende Flüssigkeit. Der Ester liefert bei der Verseifung die schon von ihm[3]) beschriebene *p-Xylylglyoxylsäure*, $C_{10}H_{10}O_3$, welche bei 75° schmilzt und beim Erhitzen ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure auf 100° in p-Xylylcarbonsäure übergeht. Beim Erhitzen mit Anilin verwandelt die p-Xylylglyoxylsäure sich in das *Phenylimid des 2-5-Dimethylbenzylaldehyds*, $C_6H_3(CH_3)_2CH=NC_6H_5$, welches bei 44° schmilzt, unter 10 mm Druck bei 197° siedet, sich in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht löst und durch Kochen mit Schwefelsäure in den correspondirenden, eine farblose, nach Bittermandeln riechende, unter 10 mm Druck bei 100° siedende Flüssigkeit darstellenden *Aldehyd*, $C_9H_{10}O$, übergeführt wird. Mit Hydrazin verbindet sie sich zu einem in prächtigen, gelben, bei 124° schmelzenden, in Alkohol wenig löslichen Nadeln krystallisirenden *Hydrazon*, $[C_6H_3(CH_3)_2CH=N]_2=N$. Die Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf p-Cymol geht nicht so glatt vor sich. Es bildet sich hier *Aethylcymol*, $C_{12}H_{18}$, als farblose, unter 10 mm Druck bei 92°, unter gewöhnlichem Druck bei 205° siedende Flüssigkeit, und mit Cymylcarbonsäure-Aethyläther verunreinigter *Cymylglyoxylsäure-Aethyläther*, $C_{14}H_{18}O_3$, welcher unter

[1]) JB. f. 1891, S. 1887 f. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 940. — [3]) Siehe diesen JB., S. 2026 ff.; Bull. soc. chim. [3] **17**, 363.

10 mm Druck bei 180° siedet. Die bei der Verseifung des Esters entstehende *Cymylglyoxylsäure* läfst sich mittelst Essigsäure leicht von der sie verunreinigenden Cymolcarbonsäure trennen, welche von der Essigsäure gefällt wird, während die Cymylglyoxylsäure in Lösung bleibt. Dieselbe scheint ein Gemisch zweier Isomerer zu sein, da sie sich bei der trockenen Destillation in ein Gemisch von Aldehyd und einer flüssigen Cymylcarbonsäure, und aufserdem noch in das eine schwach gelbliche, unter 10 mm Druck bei 220° siedende Flüssigkeit darstellende *Cymophenon*, $C_{10}H_{13}COC_{10}H_{13}$, spaltet. Der Aldehyd giebt mit Anilin ein öliges, unter 10 mm Druck bei 210° siedendes Phenylimid, aus dem der *Aldehyd*, $C_{11}H_{14}O$, als farbloses, unter 10 mm Druck bei 120° siedendes Oel gewonnen wird. Dieser Aldehyd ist sicher ein Gemisch zweier Isomerer, denn beim Behandeln mit Hydrazinhydrat liefert er nur eine geringe Menge eines bei 133° schmelzenden Hydrazons und beim Behandeln mit concentrirter, heifser Kalilauge den correspondirenden, unter 10 mm Druck bei 128° siedenden Alkohol und eine Säure, welche sich bei fractionirter Destillation in einen bei 170° und einen bei 220 bis 225° siedenden Antheil trennen läfst. Die aus der bei 170° siedenden Fraction sich abscheidenden Krystalle erwiesen sich als identisch mit der von Claus[1]) erhaltenen, bei 69° schmelzenden Cymylcarbonsäure. — Im Weiteren berichtete L. Bouveault[2]) über die *Glyoxylsäuren und Aldehydderivate der Phenoläther*. Er erhielt bei der Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Anisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid *Anisolglyoxylsäure-Aethyläther (Anisoylcarbonsäure-Aethyläther)*, $C_{11}H_{12}O_4$, als hellgelbe, unter 20 mm Druck bei 183° siedende Flüssigkeit. Derselbe ist ein Gemisch zweier Isomerer, indem er bei der Verseifung m-Anisolglyoxylsäure und daneben *p-Methoxyphenylglyoxylsäure (p-Anisoylcarbonsäure)*, $C_9H_8O_4$, liefert, welche letztere in schönen, krystallwasserhaltigen, in siedendem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht, in Benzol schwer löslichen Nadeln krystallisirt und im wasserfreien Zustande bei 93° schmilzt. Das aus der m-Anisolglyoxylsäure gewonnene *Hydrazon* des Anisaldehyds bildet schöne, gelbe, in Alkohol fast nicht, in Benzol schwer lösliche, bei 166 bis 167° schmelzende Tafeln. Das aus der p-Methoxyphenylglyoxylsäure gewonnene *Hydrazon* des m-Methoxybenzylaldehyds stellt schöne, gelbe, bei 141° schmelzende Krystalle dar. Unter den Zersetzungsproducten dieser Hydrazone wurde Di-p-

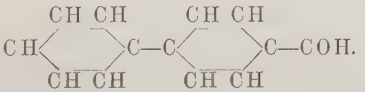
[1]) JB. f. 1891, S. 1478 ff.; f. 1890, S. 1318 ff. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 943.

methoxystilben nachgewiesen. Der bei der Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Veratrol entstehende *Veratrolglyoxylsäure-Aethyläther (Veratroylcarbonsäure-Aethyläther)* siedet unter 10 mm Druck bei 205° und stellt eine farblose, ziemlich zähe Flüssigkeit dar. Der durch Einwirkung von Amyloxalylchlorid auf Veratrol gewonnene *Veratroylcarbonsäure-Amyläther* siedet unter 10 mm Druck bei 220 bis 225°. Beide Ester geben bei der Verseifung die kleine, weifse, bei 135 bis 136° schmelzende Krystalle darstellende *Veratroylcarbonsäure*, $C_{10}H_{10}O_5$. Das durch Behandeln der Säure mit Anilin entstehende *Phenylimid* ist ein sehr zähes, gelbliches, unter 10 mm Druck bei 235° siedendes Oel und wird durch Schwefelsäure in *Veratrinaldehyd (Methylvanillin)* übergeführt, welcher unter 10 mm Druck bei 154 bis 155° siedet und bei 43° schmilzt. Das *Hydrazon der Veratroylcarbonsäure* krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, schmilzt unter Zersetzung bei 184° und liefert bei der Zersetzung das gelbe, bei 190° schmelzende Krystalle bildende *Hydrazon des Veratrinaldehyds*. Der *Dimethylresorcinglyoxylsäure-Aethyläther*, durch Behandeln von Dimethylresorcin mit Aethyloxalylchlorid dargestellt, wird zu *Dimethylresorcinglyoxylsäure*, $C_{10}H_{10}O_5$, verseift, welche aus Wasser und Alkohol in kleinen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, bei 65 bis 70° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Im wasserfreien Zustande schmilzt die Säure bei 108°. Durch Anilin wird sie in das correspondirende, ein dickes, gelbes, unter 10 mm Druck bei 215° siedendes Oel darstellende *Phenylimid*, $C_6H_3(OCH_3)_2CH{=}NC_6H_5$, übergeführt, aus welchem sich der *Dimethylresorcylaldehyd* leicht erhalten läfst, welcher unter 10 mm Druck bei 165° siedet und in schönen, farblosen, bei 68° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Der bei der Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Dimethylhydrochinon entstehende Glyoxylsäureäther und ebenso die demselben correspondirende Säure konnten nicht isolirt werden. Die Säure wurde gleich in das Phenylimid und dieses in den *p-Dimethoxybenzylaldehyd* übergeführt, welcher unter 10 mm Druck bei 146° ohne Zersetzung destillirt und schöne, farblose, bei 51° schmelzende Nadeln bildet. — Schliefslich stellte L. Bouveault[1]) noch *Phenolglyoxylsäuren* dar. Er erhielt durch Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Pikrylphenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid *Pikryl-p-oxyphenylglyoxylsäure-Aethyläther*, $C_6H_2(NO_2)_3{-}O{-}C_6H_4COCOOC_2H_5$, und durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali *p-Oxyphenylglyoxylsäure*, welche sich bei der Destillation in

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 947.

p-Oxybenzoësäure und p-Oxybenzaldehyd spaltet. Mit o- und p-Nitrophenolguajacol und Methylendiguajacol reagirte Aethyloxalylchlorid nicht. Dagegen wurde durch Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Pikrylguajacol eine der Vanilloylcarbonsäure isomere, in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser wenig lösliche *Säure*, $C_9H_8O_3$, erhalten. *Wt.*

L. Rousset. Action du chlorure d'éthyloxalyle sur le diphényle en présence du chlorure d'aluminium[1]). — Bei allmählicher Einwirkung von *Aethyloxalylchlorür* (1 Mol.) auf eine Lösung von Diphenyl (1 Mol.) und Chloraluminium (133 g) in Schwefelkohlenstoff entsteht unter Entwickelung der theoretischen Menge Chlorwasserstoff *Diphenylglyoxylsäureäthyläther*, C_6H_5-C_6H_4-CO-$COOC_2H_5$, der unter 9 mm Druck gegen 232° siedet und aus niedrig siedendem Ligroin in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 39° krystallisirt. Durch wässerige Natronlauge wird dieser Aether zu *Diphenylglyoxylsäure* verseift, welche sich aus Benzol umkrystallisiren läfst und gegen 170° unter Zersetzung schmilzt. Wird diese Säure mit Anilin gekocht und das entstandene Phenylimid durch Erhitzen mit 25 proc. Schwefelsäure zersetzt, so bildet sich *p-Phenylbenzoësäurealdehyd*, C_6H_5–C_6H_4–COH, der unter 11 mm Druck bei 184° siedet und aus niedrig siedendem Ligroin in kleinen, weifsen, sehr harten Nadeln vom Schmelzp. 57° krystallisirt. Das *Hydrazon* dieses Aldehyds, gelbe, glänzende Blättchen, schmilzt gegen 245°. Mit heifser, alkalischer Kaliumpermanganatlösung oxydirt, liefert der Aldehyd *p-Phenylbenzoësäure*. Seine Constitution entspricht daher der Formel:



Se.

P. Gucci[2]) hat seine Untersuchungen[3]) über die *Spaltung der Phtalide durch kaustische Alkalien* fortgesetzt und gefunden, dafs das von ihm nach dem Vorgang von Kothe[4]) dargestellte und als gelbliches, unter einem Druck von 210 mm bei 209 bis 216° siedendes Oel erhaltene *Diäthylphtalid* sich ganz analog dem früher (l. c.) von ihm untersuchten Dimethylphtalid verhält, indem es beim Erhitzen mit Aetznatron auf 150° in Diäthylketon und benzoësaures Natrium gespalten wird, wobei nur ein geringer Theil zu Phtalsäure oxydirt wird. Wendet man an Stelle des

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 809—811. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **6**, I, 295. — [3]) JB. f. 1896, S. 1354. — [4]) JB. f. 1888, S. 1969 ff.

Aetznatrons Aetzkali an, so erfolgt die Oxydation zu Phtalsäure in stärkerem Mafse. *Wt.*

A. Reifsert[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Einwirkung von Oxaläther und Natriumäthylat auf Nitrotoluole und die Synthese nitrirter Phenylbrenztraubensäuren*, worin er feststellte, dafs bei der Einwirkung von Oxalsäure-Diäthyläther auf die drei Nitrotoluole, das Nitro-p-xylol, auf den o-Toluylsäure-Aethyläther, das o-Chlortoluo lund den p-Toluolsulfosäure-Aethyläther, die Condensation nur bei denjenigen Toluolen eintritt, welche eine Nitrogruppe in o- oder p-Stellung zur Methylgruppe enthalten, dafs also von den hier geprüften Verbindungen nur das o- und p-Nitrotoluol, sowie das Nitro-p-xylol mit dem Oxaläther in Reaction treten. Er erhielt *o-Nitrophenylbrenztraubensäure*, $(NO_2)C_6H_4CH_2COCOOH$, durch Eintragen eines Gemisches von Oxalsäurediäthyläther (146 g) und o-Nitrotoluol (137 g) in eine Lösung von Natrium (46 g) in absoluten Alkohol (920 g), dreitägiges Erwärmen des Gemisches auf 35 bis 40°, Versetzen des Reactionsproductes unter Vermeidung von Erwärmung mit 20proc. Salzsäure (187,5 g), Verdunsten des Alkohols und Extrahiren mit Aether. Die aufser der entstandenen Nitrophenylbrenztraubensäure noch unverändertes Nitrotoluol enthaltende Lösung wird zur Trennung der beiden Producte mit 5proc. Natronlauge durchgeschüttelt, die alkalische Lösung mit Salzsäure zersetzt, die so gewonnene *o-Nitrophenylbrenztraubensäure* aus Benzol umkrystallisirt und so in ganz schwach gelblich gefärbten, glänzenden, weichen, voluminösen, nicht ganz scharf bei 121° schmelzenden, in siedendem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton sehr leicht, in Benzol und Chloroform schwerer, in Ligroin sehr schwer löslichen Nadeln erhalten. Ihre Salze sind wenig charakteristisch und leicht zersetzlich. Die Lösungen der Alkalisalze sind tief braunroth gefärbt. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid tief smaragdgrün gefärbt. Das beim Versetzen der wässerigen Lösung der Säure (2,1 g) mit einer eben solchen Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat (1,5 g) entstehende *Phenylhydrazon*, $(NO_2)C_6H_4CH_2C(N_2HC_6H_5)COOH$, bildet harte, gelbe, prismatische, unter Zersetzung bei 148 bis 149° schmelzende, in ätzenden und kohlensauren Alkalien lösliche Krystalle. Durch Behandeln einer Lösung der Säure (5 g) in 33proc. Natronlauge (15 g) und Wasser (250 g) mit Wasserdampf wird die Säure in das weiche, lange, bei 210 bis 211° schmelzende Nadeln darstellende *Isatinphenyl-*

[1]) Ber. **30**, 1030.

hydrazon und in das derbe, harte, weifse, glänzende, flache, bei 122° schmelzende Prismen bildende *o-Dinitrodibenzyl*, $C_{14}H_{12}N_2O_4$, gespalten. Beim Versetzen der Lösung der Säure (1 Mol.) in der zehnfachen Menge siedenden Wassers mit Natriumnitrit (2 Mol.) in wässeriger Lösung und darauf mit 10proc. Salzsäure (2 Mol.) erhält man *o-Nitrobenzonitril*, $NO_2C_6H_4CN$, in schönen, weichen, fast farblosen, bei 110° schmelzenden Nadeln. Hierbei wurde noch beobachtet, dafs das o-Nitrobenzonitril, mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol behandelt, eine von der Indopheninreaction des Isatins nicht zu unterscheidende Blaufärbung giebt. Setzt man dagegen zu einer siedenden Lösung der o-Nitrophenylbrenztraubensäure (1 Mol.) in Wasser Natronlauge (1 Mol.) und Natriumnitrit (1½ Mol.), läfst langsam Essigsäure zutropfen, kocht das hier entstehende Product mit essigsaurem Phenylhydrazin und krystallisirt die nun erhaltene Verbindung aus absolutem Alkohol, worin das Phenylhydrazon der o-Nitrophenylbrenztraubensäure gelöst bleibt, um, so erhält man *Anhydro-β-oximido-o-nitrobenzoyloxalsäure-α-phenylhydrazon*, $C_{30}H_{22}N_8O_9$, in langen, dünnen, tiefgelben, bei 157° schmelzenden Nadeln. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt sich die o-Nitrophenylbrenztraubensäure in die in langen, flachen, bei 137 bis 138° schmelzenden Nadeln krystallisirende *o-Nitrophenylessigsäure*, $C_8H_7NO_4$. Bei der Oxydation der o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Kaliumpermanganat sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung erhält man als Producte o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrobenzoësäure. Bei der Anwendung von Chromsäuregemisch erhält man ein Gemenge von o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrophenylessigsäure, bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd nur o-Nitrophenylessigsäure, bei der Oxydation mit alkalischer Bromlösung *o-Nitrobenzylidenbromid*, $(NO_2)C_6H_4CHBr_2$, in prächtigen, derben, weifsen, bei 46° schmelzenden, in siedendem absolutem Alkohol sehr leicht löslichen Prismen, und endlich bei der Oxydation mit Chlorkalk neben einem mit Wasserdämpfen flüchtigen, die Epidermis und die Schleimhäute äufserst heftig reizenden, chlorhaltigen Oele eine in schönen, langen, dünnen, schwach gelblichen, glänzenden, bei 160° schmelzenden, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslichen Nadeln krystallisirende *Verbindung* von der Formel $C_{16}H_{12}N_2O_6$, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist. Bei der Reduction der o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Eisessig und Zinkstaub wird die *α-Indolcarbonsäure*, $C_9H_7NO_2$, vom Schmelzp. 203 bis 204° erhalten, dagegen wird, wenn man Natriumamalgam

als Reductionsmittel anwendet, die vom Verfasser[1]) früher beschriebene *N-Oxyindolcarbonsäure* vom Schmelzp. 159,5° gewonnen, welche beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure Indigo liefert. — Die ganz analog der o-Verbindung durch Einwirkung von Oxalsäure-Diäthyläther bei Gegenwart von Natriumalkoholat auf p-Nitrotoluol erhaltene *p-Nitrophenylbrenztraubensäure*, $(NO_2)C_6H_4CH_2COCOOH.C_2H_4O_2$, krystallisirt aus Eisessig mit 1 Mol. Krystallessigsäure in orangegelben, harten, kleinen, in Alkohol, Aether und Aceton leicht, in Eisessig ziemlich leicht, in Wasser schwer, in Benzol und Chloroform sehr schwer, in Ligroin fast nicht löslichen Krystallen, welche nach dem Verlust der Krystallessigsäure bei 100° nach vorherigem Sintern bei 194° schmelzen. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Säure bläulichgrün. Die Färbung der wässerig-alkalischen Lösungen der Säure ist etwa zehnmal so stark, als die der o-Säure. Das *Calciumsalz*, $C_{18}H_{12}N_2O_{10}Ca$, wird durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat und Wasser in hellgeben, glänzenden Kryställchen gewonnen. Das durch Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit salzsaurem Phenylhydracin dargestellte *Phenylhydrazon*, $(NO_2)C_6H_4CH_2C(N_2HC_6H_5)COOH$, bildet kleine, weiche, gelbe, unter Zersetzung bei 168° schmelzende, in Alkalicarbonat lösliche Kryställchen. Bei der Oxydation der p-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Chromsäuregemisch entstand als einziges wohl charakterisirtes Product p-Nitrobenzaldehyd in schönen, weifsen, bei 106° schmelzenden Nadeln. Die durch Einwirkung von Oxalsäure-Diäthyläther bei Gegenwart von Natriumäthylat auf Nitro-p-xylol gewonnene *o-Nitro-p-methylphenylbrenztraubensäure*, $(NO_2)(CH_3)C_6H_3CH_2COCOOH$, krystallisirt aus Wasser in schwach gelblichen, wolligen, kleinen Kryställchen und aus Alkohol in wolligen, voluminösen, fast farblosen, nach vorherigem Sintern bei 145° schmelzenden Nädelchen, welche in allen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich sind als die o-Nitrophenylbrenztraubensäure. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Säure rein grün. Die Färbungen der Alkalisalzlösungen der Säure besitzen etwa die gleiche Intensität wie die der o-Nitrophenylbrenztraubensäure. Das *Phenylhydrazon*, $(NO_2)(CH_3)C_6H_3CH_2C(N_2HC_6H_5)COOH$, scheidet sich aus der Lösung in absolutem Alkohol in kleinen, wolligen, sehr voluminösen, nach vorherigem Sintern unscharf bei 170° schmelzenden, in Alkalicarbonat löslichen Nädelchen aus. Bei der Reduction der o-Nitro-p-methylphenylbrenztraubensäure mit Eisessig

[1]) JB. f. 1896, S. 1301.

und Zinkstaub erhält man *m-Methylindol-α-carbonsäure*, $C_{10}H_9NO_2$, in mikroskopischen, kurzen, breiten, nach vorherigem Sintern und Braunfärbung bei 217° schmelzenden Nadeln, welche fast die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigen, wie die Indolcarbonsäure. Bei der Reduction aber mit Natriumamalgam entsteht die *m-Methyl-N-oxyindol-α-carbonsäure*, $C_{10}H_9NO_3$, in kleinen, schwach grau gefärbten, bei 165° zu einer tiefgrünen Flüssigkeit schmelzenden Kryställchen. Dieselbe verhält sich der N-Oxyindolcarbonsäure ganz analog. Schliefslich wurde noch die Einwirkung von 1 Mol. Oxalsäurediäthyläther auf 2 Mol. o- und p-Nitrotoluol bei Gegenwart von 2 Mol. Natriumäthylat untersucht, um eventuell einen Eintritt zweier Nitrotoluolreste in 1 Mol. Oxaläther zu erzielen, dabei aber im ersteren Falle in geringer Menge o-Dinitrodibenzyl vom Schmelzp. 122°, im letzteren Falle *p-Dinitrodibenzyl*, $(NO_2)C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4(NO_2)$, in kleinen, gelben, bei 179 bis 180° schmelzenden Nädelchen erhalten. *Wt.*

Arnold Reifsert. Verfahren zur Darstellung nitrirter Phenylbrenztraubensäuren[1]). D. R.-P. Nr. 92794. — Toluol und dessen Homologe, welche eine Nitrogruppe in o- oder p-Stellung zur Methylgruppe enthalten, lassen sich mit Oxalsäureestern in Gegenwart von Natriumalkoholat zu substituirten Phenylbrenztraubensäuren condensiren. Die *o-Nitrophenylbrenztraubensäure* bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 121° und giebt bei Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure α-Indolcarbonsäure. Die *p-Nitrophenylbrenztraubensäure* krystallisirt aus Eisessig in gelben Kryställchen, die 1 Mol. Essigsäure enthalten und bei 194° schmelzen. Die aus Nitro-p-xylol erhaltene *p-Methyl-o-nitrophenylbrenztraubensäure* schmilzt bei 145°. *Ht.*

Nach dem A. Reifsert[2]) in Berlin patentirten Verfahren zur *Darstellung von p-Nitro-m-methoxyphenylbrenztraubensäure* läfst sich, ebenso wie die im Hauptpatent[3]) genannten Nitrotoluole, auch der Nitrokresolmethyläther, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(NO_2)$, in Gegenwart von alkoholischer Natriumäthylat- bezw. -methylatlösung mit den Estern der Oxalsäure zu *p-Nitro-m-methoxyphenylbrenztraubensäure* condensiren, welche in kleinen, hellgelben, mit 1 Mol. Krystallessigäure krystallisirenden, bei 161° schmelzenden Kryställchen erhalten wird. Das durch Behandeln der Säure mit Phenylhydrazin gewonnene *Hydrazon* schmilzt bei 107 bis 108°. Die Säure soll zur Darstellung von Vanillin Verwendung finden. *Wt.*

[1]) Patentbl. **18**, 478. — [2]) Daselbst, S. 785; D. R.-P. Nr. 94630. — [3]) Vorstehendes Referat.

A. F. Hollemann[1]) berichtete über *nitrosubstituirte Hydroxamsäuren* im Anschlufs an seine[2]) früheren Untersuchungen über das Phenylnitromethan. Er erhielt durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid (1 Mol.) auf Benzhydroxamsäure (1 Mol.) in alkalischer oder auch in Benzollösung *p-Nitrobenzoylhydroxamsäure*, $C_6H_5CONHOCOC_6H_4(NO_2)$, welche aus Eisessig in schönen, weifsen, bei 166° sich zersetzenden Nadeln krystallisirt und sich als identisch mit dem früher (l. c.) aus Nitrobenzoylchlorid und Phenylnitromethannatrium gewonnenen Producte erwies. Die Säure löst sich in Pulverform nur wenig in Kalilauge, beim Kochen der Säure mit Kalilauge erhält man Diphenylharnstoff. Beim Behandeln von p-Nitrobenzoylchlorid (1 Mol.) mit Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) und Soda (1 Mol.) wurde ein Gemisch von *Mono-* und *Dinitrobenzhydroxamsäure* erhalten, welche durch Behandeln mit Soda, worin sich nur die Mononitrosäure löst, getrennt wurden. Die *Dinitrobenzhydroxamsäure*, $(NO_2)C_6H_4CONHOCOC_6H_4(NO_2)$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, kaum gelbgefärbte, bei 174° sich zersetzende Blättchen, welche sich ebenfalls nur langsam in Kalilauge lösen und beim Kochen damit aber nicht Dinitrodiphenylharnstoff, sondern sein Zersetzungsproduct, p-Nitranilin, liefern. Die *Mononitrobenzhydroxamsäure*, $(NO_2)C_6H_4CONHOH$, wurde durch Zersetzen der alkalischen Lösung mit Salzsäure nur in Form einer weifsen, verfilzten, wenig glänzenden, bei 171° sich zersetzenden Masse erhalten, welche sich sofort mit sehr intensiver gelbrother Farbe in Kalilauge löst. Endlich wurde noch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf p-Nitrobenzhydroxamsäure in alkalischer Lösung *Benzoyl-p-nitrobenzhydroxamsäure*, $(NO_2)C_6H_4CONHOCOC_6H_5$, in weifsen, glänzenden, bei 185° sich zersetzenden Tafeln gewonnen. Die Säure ist identisch mit dem früher (l. c.) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nitrophenylnitromethankalium erhaltenen Producte. Sie löst sich nur schwer in Kalilauge und giebt beim Erhitzen damit p-Nitranilin. Die Ursache der Schwerlöslichkeit der hier beschriebenen Säuren in Kalilauge ist nicht, wie früher (l. c.) angenommen wurde, chemischer, sondern physikalischer Natur. Bringt man die gepulverten, trockenen Säuren in Kalilauge, so überziehen sie sich mit einer Schicht des in Kalilauge schwer löslichen Kaliumsalzes, welches das Innere vor der Einwirkung der Lauge schützt. Behandelt man die Säuren erst längere Zeit mit Wasser, wodurch sie sehr fein vertheilt werden, und bringt sie dann in Kalilauge, so lösen sie sich sofort darin auf. *Wt.*

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 184. — [2]) Daselbst **15**, 356.

Rudolph Fittig. Ueber Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. Zweite Abhandlung. Umlagerung ungesättigter α-Oxysäuren zu γ- und α-Ketonsäuren[1]). — Vor längerer Zeit haben Fittig und Leoni[2]) durch Kochen der zwei isomeren Bromadditionsproducte der Phenylitaconsäure mit Wasser Benzoylpropionsäure erhalten. Die Eigenschaften dieser Säure wichen indessen in einigen Punkten von denen, welche Burcker[3]) für die Säure angegeben hatte, ab. Die Säure ähnelte vielmehr der von Matsmoto[4]) und Peine[5]) aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds dargestellten Phenyl-α-oxycrotonsäure, $C_6H_5 . CH : CH . CH(OH) . CO_2H$. In Verbindung mit Ginsberg hat Verfasser diese Säure genauer untersucht und gefunden, dafs sie mit der nach Burcker dargestellten Benzoylpropionsäure identisch ist. Es findet also eine Umwandlung der primär gebildeten Phenyl-α-oxycrotonsäure in Benzoylpropionsäure statt:

$$C_6H_5 . CH : CH . CH(OH) . CO_2H \longrightarrow C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H.$$

Eine entsprechende Untersuchung wurde mit Schaak mit dem Cyanhydrin des Crotonaldehyds ausgeführt, die zu dem Ergebnifs führte, dafs auch hier beim Kochen mit Salzsäure statt der erwarteten α-Oxypentensäure die isomere γ-Ketonsäure, Lävulinsäure, entsteht:

$$CH_3 . CH : CH . CH(OH) . CO_2H \longrightarrow CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H.$$

Die Umlagerung scheint somit allgemeiner Natur zu sein. Andererseits ist es gelungen, die Phenyl-α-oxycrotonsäure durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in die isomere α-Ketonsäure, Benzylbrenztraubensäure umzulagern:

$$C_6H_5 . CH : CH . CH(OH) . CO_2H \longrightarrow C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . CO_2H.$$

I. *Phenyl-α-oxycrotonsäure* von Max Ginsberg. Das Nitril des Zimmtaldehyds (Schmelzp. 74°) wurde in ganz reinem Zustande mit 7proc. Salzsäure gekocht, wobei eine Säure erhalten wurde, die bei 116° schmilzt und die für Phenyl-α-oxycrotonsäure angegebenen Eigenschaften besitzt, sich aber zugleich identisch mit der *Benzoylpropionsäure* erwies. Die von Burcker für diese angeführten Eigenschaften sind namentlich in Bezug auf die Zusammensetzung der Salze nicht richtig. Das *Baryumsalz* ist nämlich wasserfrei und das *Calciumsalz* enthält 4 Mol. Krystallwasser, nicht drei, wie Burcker angiebt. Mit Natriumamalgam behandelt, liefert die Säure *Phenylbutyrolacton*. [Biedermann[6]) giebt die Verbindung unrichtig als Phenyloxybutyrolacton an.] Die aus

[1]) Ann. Chem. **299**, 1—49. — [2]) JB. f. 1890. S. 1681. — [3]) JB. f. 1881, S. 832. — [4]) JB. f. 1875, S. 591. — [5]) JB. f. 1887, S. 1046. — [6]) JB. f. 1891, S. 1918.

Zimmtaldehyd erhaltene Säure und die Benzoylpropionsäure liefern dieselbe Phenylhydrazinverbindung, die bei 97 bis 98° schmilzt und als ein *Anhydrid* des *Phenylhydrazons* der Benzoylpropionsäure anzusehen ist:

$$C_6H_5 . C . CH_2 . CH_2 . CO$$
$$N \text{————} N . C_6H_5$$

Beim Erhitzen der beiden Säuren mit Essigsäureanhydrid, sowie bei der trockenen Destillation derselben entsteht das von Tiemann und Biedermann beschriebene *Phenylcrotolacton*:

$$C_6H_5 . C : CH . CH_2$$
$$O \text{——} CO$$

Von Brom wird dieses in *Benzoylbrompropionäure*, $C_{10}H_9O_3Br$, übergeführt. In Alkalilauge löst sich das Lacton leicht in der Wärme und aus der Lösung wird durch Salzsäure Benzoylpropionsäure gefällt. — Es gelang dem Verfasser, die wahre *Phenyl-α-oxycrotonsäure* aus dem Zimmtaldehydcyanhydrin durch Behandlung mit Salzsäure in der *Kälte* zu erhalten. Sie besitzt ganz andere Eigenschaften als die isomere Benzoylpropionsäure. Sie läfst sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren und bildet büschelförmig angeordnete Nadeln, die bei 137° schmelzen. In kaltem Wasser und Aether ist sie schwer löslich. Ihre *Baryum-* und *Calciumsalze* sind wasserfrei. Das *Amid* der Säure wurde als Nebenproduct bei der Darstellung derselben erhalten. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in Blättchen vom Schmelzp. 141,5°, die in Aether ganz unlöslich sind. Kocht man die Oxysäure vier Stunden mit 7 proc. Salzsäure, so geht sie vollständig in Benzoylpropionsäure über. Um etwaige Zwischenproducte fassen zu können, wurde versucht, ganz kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Nach 45 Minuten waren schon 75 Proc. der Säure in die Ketonsäure umgewandelt. Das einzig nachweisbare Zwischenproduct war das schon erwähnte Phenylcrotolacton, welches ja leicht in die Benzoylpropionsäure übergeht. II. *Weitere Untersuchung der Phenyloxycrotonsäure* von Nicolaus Petkow. Die Phenyloxycrotonsäure verbindet sich leicht mit Brom zu *Phenyldibromoxybuttersäure*, $C_6H_5 . CHBr . CHBr . CH(OH) . CO_2H$, welche aus Chloroform in kleinen, prismatischen Krystallen, die bei 155° schmelzen, erhalten wird. Sie ist gegen Wasser sehr unbeständig, indem sie davon in *Phenylbromoxybutyrolacton*:

$$C_6H_5 . CH . CHBr . CH . OH$$
$$O \text{————} CO$$

verwandelt wird, welches bei 137,5 bis 138° schmilzt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam wird eigenthümlicher Weise nicht die doppelte Bindung gelöst, sondern das Hydroxyl eliminirt unter Bildung der bei 86° schmelzenden, von Fittig und Jayne[1]) untersuchten Phenylisocrotonsäure. Wird die Phenyloxycrotonsäure mit 5 proc. Natronlauge zwei Stunden gekocht, so findet eine fast quantitative Umlagerung in *Benzylbrenztraubensäure*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CO_2H$, statt. Die neue Säure ist aufserordentlich leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform und krystallisirt in tafelförmigen Krystallen, welche bei 46° schmelzen. Die Säure besitzt in lufttrockenem Zustande die Zusammensetzung $2(C_{10}H_{10}O_3) + 3H_2O$, verliert aber allmählich das Wasser im Vacuum. Die *Calcium-* und *Baryumsalze* enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Das *Phenylhydrazon* der Säure, $C_{16}H_{16}N_2O_2$, schmilzt bei 144 bis 145°. Bei der Reduction liefert sie *Phenyl-α-oxybuttersäure*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$, vom Schmelzp. 104,5 bis 105°. Noch leichter als bei der Phenyl-α-oxycrotonsäure findet die Umlagerung bei ihrem Amid statt. Das *Amid* der Benzylbrenztraubensäure schmilzt bei 179 bis 180°. III. *Oxypentensäure* von Milton Fr. Schaak. Die Darstellung des Crotonalcyanhydrins verursachte nicht geringe Schwierigkeiten. Die reine Verbindung wurde schliefslich erhalten, wenn molekulare Mengen von Cyankalium und Salzsäure auf Crotonaldehyd in Aetherlösung beim Abkühlen auf — 10° einwirkten. Die Lösung mufs immer sauer bleiben und die Temperatur nicht über 0° steigen. Das Cyanhydrin ist eine Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei 132 bis 134° siedet. Wird das Cyanhydrin in Aetherlösung in der Kälte mit Salzsäure behandelt, so bildet sich in normaler Weise die *α-Oxypentensäure*, $CH_3.CH:CH.CH(OH).CO_2H$, welche mittelst ihres Calciumsalzes gereinigt wird. Sie bleibt beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung als ein nicht erstarrender Syrup zurück. Es wurden folgende Salze analysirt: *Calciumsalz*, $(C_5H_7O_3)_2Ca + 3H_2O$, *Baryumsalz*, $(C_5H_7O_3)_2Ba$, *Zinksalz*, $(C_5H_7O_3)_2Zn + 2^1/_2H_2O$, und *Silbersalz*, $C_5H_7O_3Ag$. Versuche, die Oxypentensäure mit Natriumamalgam in die Oxyvaleriansäure umzuwandeln, hatten keinen Erfolg, mit Brom entsteht aber ein Dibromid, *β-γ-Dibrom-α-oxyvaleriansäure*, $CH_3.CHBr.CHBr.CH(OH).CO_2H$, eine krystallinische Masse, die anfangs unscharf bei 60 bis 79° und erst bei langem Verweilen im Vacuum constant bei 104 bis 105° schmilzt. Gegen Wasser ist sie recht beständig. Wird das Crotonalcyanhydrin oder die α-Oxypenten-

[1]) Ann. Chem. **216**, 101.

säure mit Salzsäure gekocht, so erhält man eine Säure, die sich mit *Lävulinsäure* vollkommen identisch erwies. Es hat also auch hier eine Umlagerung der α-Oxysäure in γ-Ketonsäure stattgefunden. Um etwa intermediär gebildete Körper zu erhalten, wurden verschiedene Versuche gemacht. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wurde neben Lävulinsäure ein *Oxylacton*, wahrscheinlich

$$CH_3 . CH . CH(OH) . CH_2$$
$$O \text{———} CO ,$$

und ein anderer neutraler Körper, möglicher Weise das *ungesättigte Lacton*:

$$CH_3 . C : CH . CH_2$$
$$O \text{——} CO ,$$

erhalten, welche, in Form der entsprechenden Calciumsalze mit Salzsäure gekocht, Lävulinsäure geben. Diese Lactone sind somit als Zwischenproducte bei der Umwandlung anzusehen. *Ht.*

Ernesto Foglino. Azione degli eteri β-chetonici sulla parafenetidina [1]). — *p-Phenetidin* wird mit der äquimolekularen Menge *Benzoylessigsäure-Aethyläther* drei Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, wobei Alkohol entweicht. Das breiartige Reactionsproduct hinterläfst bei der Behandlung mit kaltem Aether in geringer Ausbeute *Benzoylacetphenetidin*, $C_6H_4(OC_2H_5)NH . CO . CH_2 . COC_6H_5$ [2]), das aus kochendem Alkohol in weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 139 bis 140° krystallisirt und in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser, sowie in Aether schwer löslich ist. Bei 4stündigem Erhitzen des *p-Phenetidins* mit *Acetessigsäure-Aethyläther* [3]) entstehen Alkohol, *Aceton* und *Di-p-phenetolcarbamid*, $CO(NHC_6H_4OC_2H_5)_2$ [4]). Letzteres krystallisirt aus Eisessig in feinen, büschelförmig vereinigten Nädelchen, welche bei 233 bis 235° schmelzen. Derselbe Körper entsteht auch beim Erhitzen des *p-Phenetidins* mit *Methyl-*, *Diäthyl-* und *Benzylacetessigsäure-Aethyläther*, sowie mit *Benzylacetessigsäureamid* (wobei anstatt Alkohol Ammoniak entweicht) und *Acetylbernsteinsäure-Diäthyläther*. Die Reaction zwischen dem p-Phenetidin und den β-Ketonsäureäthern scheint demnach nach der folgenden allgemeinen Gleichung zu verlaufen: $CH_3 . CO . CHR . COOC_2H_5 + 2NH_2 . C_6H_4 . OC_2H_5 = CH_3 . CO . CH_2R + C_2H_5OH + CO(NH . C_6H_4 . OC_2H_5)_2$. Indessen gelang

---

[1]) Ann. chim. farm. **26**, 535—541. — [2]) Vgl. die analoge Bildung von Benzoylacetanilid, Pinner in der JB. f. 1889, S. 825 citirten Abhandl. — [3]) Vgl. das analoge Verhalten des Anilins gegen Acetessigester, JB. f. 1876, S. 753. — [4]) Vgl. Wenghöffer, Chemikerzeit. **19**, 1754.

es mit Ausnahme des Acetons noch nicht, die abgespaltenen Ketone zu isoliren. *Se.*

Max Kugel. Zur Kenntnifs der β-Benzoylpropionsäure[1]). — Die Säure wurde nach den Angaben von Burcker[2]) aus Benzol, Bernsteinsäureanhydrid und wasserfreiem Aluminiumchlorid dargestellt. Mit einem Ueberschufs von Phenylhydrazin andauernd erhitzt, giebt die Säure ein *Phenylhydrazonhydrazid*, $C_6H_5.C(N.NH.C_6H_5).CH_2.CH_2.CO(NH.NH.C_6H_5)$, welches sich aus einer Mischung von Eisessig und Alkohol umkrystallisiren läfst und bei 195° schmilzt. Neben dem Hydrazid bildet sich das früher beschriebene *Anhydrid* des *Phenylhydrazons*:

$$C_6H_5.C.CH_2.CH_2.CO$$
$$N\text{——————}N.C_6H_5$$

welches bei 98 bis 99° schmilzt. Wird Benzoylpropionsäure mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht als Hauptproduct das *Lacton*, $C_{10}H_8O_2$, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei 92 bis 93° schmilzt. Es krystallisirt aus Ligroin in Tafeln. Aus seiner Lösung in Alkali wird durch Säuren Benzoylpropionsäure gefällt. Als Nebenproduct bei der Darstellung des Lactons bildet sich ein nicht flüchtiger isomerer oder polymerer Körper, welcher erst bei 210° sich zu zersetzen anfängt und bei 227° zu einem rothbraunen Oele schmilzt. Die Constitution dieser Verbindung konnte nicht festgestellt werden. Wird das Lacton mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung oxydirt, so entsteht ein rothes, in flachen Prismen krystallisirendes Product, welches nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (aus Siedepunktserhöhung in Aethylenbromid) die Formel $C_{20}H_{12}O_4$ besitzt und möglicher Weise folgendermafsen constituirt ist:

$$C_6H_5.C:CH.C=C.CH:C.C_6H_5$$
$$O\text{——}CO\ CO\text{——}O$$

Es sublimirt bei stärkerem Erhitzen und ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroin, löslich in Eisessig, Benzol und Xylol. Die verdünnten benzolischen Lösungen fluoresciren prachtvoll. Durch Kochen mit Barytlösung oder Natronlauge wird die Verbindung zersetzt. Mit alkoholischem Kali erhält man eine schön rothe Lösung, aus der Salzsäure eine gelbliche, amorphe Säure fällt, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_6$ hat. Sie könnte *Diphenacylfumarsäure*:

---

[1]) Ann. Chem. 299, 50—66. — [2]) JB. f. 1881, S. 832.

$$C_6H_5.CO.CH_2.C.CO_2H$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\|$$
$$C_6H_5.CO.CH_2.C.CO_2H,$$

sein. Sie schmilzt nicht, sondern geht von etwa 130° an unter Wasserverlust in das oben erwähnte rothe Oxydationsproduct über. Das *Silbersalz* der Säure hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_6Ag_2$. Wird die rothe Verbindung mit Eisessig erhitzt, so verwandelt sie sich in einen isomeren, hellroth gefärbten Körper, dessen Lösungen sehr starke Fluorescenz zeigen. Es liegt vielleicht ein Stereoisomeres vor. Mit Benzoylchlorid erhitzt, liefert die Benzoylpropionsäure einen bei 191 bis 192° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_3$, dessen Constitution nicht ermittelt wurde. Um die Amidverbindungen der Benzoylpropionsäure zu erhalten, wurden die Ester derselben dargestellt. Der *Methylester* siedet unter 30 mm Druck bei 187°, erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 18 bis 20,5°. Der *Aethylester* siedet unter 33 mm Druck bei 192° und schmilzt bei 18 bis 19,5°. Werden die Ester mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, so färbt sich die Lösung anfangs blau, dann weinroth. Zuerst fällt ein bronzefarbiger, dann ein orange gefärbter Körper aus, die durch Alkohol, in welchem der letztere löslich ist, getrennt werden können. Der orangegelbe besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_9NO$, der bronzefarbene $C_{10}H_7ON$, und aus der rothen Lösung läfst sich mit Wasser ein dritter, amorpher, gelber Körper ausfällen. Die Constitution dieser Amidverbindungen konnte noch nicht ermittelt werden. Die Verbindung $C_{10}H_9NO$ ist möglicher Weise

$$C_6H_5.C:CH.CH_2,$$
$$\qquad\quad\dot{N}H\text{——}\dot{C}O$$

und die Verbindung C_9H_7NO

$$C_6H_5.C:CH.C{=}C:CH:C.C_6H_5$$
$$\qquad\quad\dot{N}H\text{——}\dot{C}O\ \dot{C}O\text{——}\dot{N}H$$

Ht.

A. J. J. Vandevelde[1]) berichtete im Verfolg seiner[2]) Untersuchungen über die Phenoxyessigsäure über die *Darstellung und Eigenschaften der Phenoxyzimmtsäure*. Er erhielt die *Phenoxyzimmtsäure*, C_6H_5–CH=C(C_6H_5O)COOH, durch 18stündiges Erhitzen von gut getrocknetem phenoxyessigsaurem Natrium (100 g) mit Benzaldehyd (64 g) und Essigsäureanhydrid (120 g) im Glycerinbade und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Wasser. So

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] **33**, 221. — [2]) Daselbst [3] **32**, 302—315.

gewonnen schmilzt die Säure bei 121°, sublimirt leicht und löst sich nicht in kaltem Wasser, schwer in heifsem Wasser und leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Die Alkalisalze der Phenoxyzimmtsäure werden aus ihrer alkoholischen Lösung durch Aether gefällt, aus ihrer wässerigen Lösung fällt auf Zusatz von Säure Phenoxyzimmtsäure aus. Das *Natriumsalz*, $C_6H_5-CH=C(C_6H_5O)COONa$, bildet ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, krystallinisches Pulver. Das *Silbersalz*, $C_6H_5-CH=C(C_6H_5O)COOAg$, wird als weifser, in Ammoniak und Salpetersäure löslicher Niederschlag erhalten. Das *Anilinsalz*, $C_6H_5-CH=C(C_6H_5O)COOH.NH_2C_6H_5$, erscheint in durchsichtigen, bei 136° schmelzenden, in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslichen Krystallen. Der *Phenyläther*, $C_6H_5-CH=C(C_6H_5O)COOC_6H_5$, durch Ueberführung der Phenoxyzimmtsäure mittelst Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid und Behandeln desselben mit Phenol dargestellt, bildet bei 74° schmelzende, in den organischen Lösungsmitteln lösliche Krystalle. Beim Behandeln mit Natriumamalgam nimmt die Phenoxyzimmtsäure 2 At. Wasserstoff auf und geht dabei in die bei 81° schmelzende, in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser und auch in den organischen Lösungsmitteln lösliche *Phenoxyhydrozimmtsäure*, $C_6H_5-CH_2-CH(C_6H_5O)COOH$, über. *Wt.*

E. Erlenmeyer jun.[1]) berichtete in einer „über eine merkwürdige Umwandlung einer α-Ketonsäure in die zugehörige α-Amidosäure“ betitelten Abhandlung über die *Ueberführung der Benzoylamidozimmtsäure, sowie der Phenylbrenztraubensäure in Phenylalanin*. Er wies gemeinsam mit Kunlin nach, dafs bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Benzoylamidozimmtsäure vom Schmelzp. 225° und auf die Phenylbrenztraubensäure ein und dieselbe Verbindung entsteht, welche von Ploechl als Lactimid vom Schmelzp. 187° bezeichnet wird. Dieses *Lactimid* hat die Formel $C_{17}H_{14}N_2O_2$ und ist als Amid der *Säure* $C_{17}H_{17}NO_3$ zu betrachten, welche aus ihm durch Behandeln mit Natronlauge oder Salzsäure entsteht und für welche von Ploechl (l. c.) fälschlich die Formel $C_{16}H_{13}NO_3$ angegeben ist. Diese Säure hat die Constitution: $C_{17}H_{17}NO_3 = C_6H_5CH_2CH(NHCOCH_2C_6H_5)COOH$ und stellt somit das nächst höhere Glied zu der von Erlenmeyer jun. (l. c.) beschriebenen α-Benzoylamidophenylpropionsäure (Benzoylphenylalanin) dar. Beim neunstündigen Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen

[1]) Ber. **30**, 2976; siehe auch J. Ploechl, JB. f. 1883, S. 1202 f.; f. 1884, S. 1244 f.; u. Erlenmeyer jun., JB. f. 1886, S. 1458 f.; f. 1887, S. 2059 f.; f. 1889, S. 1764, 2601; f. 1892, S. 1981 ff.; f. 1893, S. 1352.

Rohre auf 150° zerfällt sie nach der Gleichung: $C_{17}H_{17}NO_3 + H_2O + HCl = C_9H_{12}NO_2Cl + C_8H_8O_2$ glatt in salzsaures Phenylalanin und Phenylessigsäure. *Wt.*

E. Erlenmeyer jun. und J. T. Halsey[1]) berichteten über eine *neue Synthese des Tyrosins*. Sie fanden, dafs, ebenso wie E. Erlenmeyer jun.[2]) früher durch Condensation von Benzaldehyd mit Hippursäure Benzoylamidozimmtsäure erhalten und diese durch Reduction mit Natriumamalgam in Benzoylphenylalanin übergeführt und daraus durch Spaltung mit Salzsäure das Phenylalanin gewonnen hatte, auch p-Oxybenzaldehyd sich in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem essigsaurem Natrium mit Hippursäure zu einem gelben Lactimid verbindet, aus welchem man bei der Aufspaltung mit Natronhydrat auf dem Wasserbade die p-Hydroxy-α-benzoylamidozimmtsäure erhält. Diese geht bei der Reduction mit Natriumamalgam in Benzoyltyrosin über, welches durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre in Benzoësäure und Tyrosinchlorhydrat gespalten wird. Das salzsaure Salz wie das freie, durch Ammoniak aus dem salzsauren Salz abgeschiedene *Tyrosin* zeigen alle von Erlenmeyer sen. und Lippe[3]) an ihrem synthetisch gewonnenen Tyrosin beobachteten Eigenschaften. *Wt.*

A. Bistrzycki u. J. Flatau[4]) haben ihre Untersuchungen[5]) über die *Condensation von Mandelsäure mit Phenolen* fortgesetzt und aus dem Condensationsproducte von Mandelsäure mit Phenol neben dem schon früher (l. c.) beschriebenen o-Oxydiphenylessigsäurelacton noch eine Säure, die *p-Oxydiphenylessigsäure*, $C_6H_5\overset{[4]}{C}H(-\overset{[1]}{C_6}H_4OH, -COOH)$, erhalten. Zu ihrer Isolirung wird das Gemisch von Mandelsäure, Phenol und 73proc. Schwefelsäure (welche die Zusammensetzung des Hydrats $H_2SO_4 + 2H_2O$ besitzt) langsam auf 125° erhitzt, zwei bis drei Minuten auf dieser Temperatur erhalten, nach dem Abkühlen eine etwa doppelt so grofse Gewichtsmenge Wasser zugegeben, als 73proc. Schwefelsäure zugesetzt war, und die aus der schwefelsauren, wässerigen Lösung ausgeschiedene und abfiltrirte, halbfeste Masse mit kalter concentrirter Sodalösung digerirt, wodurch sich das o-Oxydiphenylessigsäurelacton abscheidet. Die von demselben abfiltrirte alkalische, einen nicht zu grofsen Ueberschufs an Soda enthaltende Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert, von dem sich dabei ab-

[1]) Ber. **30**, 2981. — [2]) JB. f. 1893, S. 1352. — [3]) JB. f. 1883, S. 1186 f. — [4]) Ber. **30**, 124. — [5]) Ber. **28**, 989.

scheidenden Oel abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und die nun ausfallende *p-Oxydiphenylessigsäure* aus siedendem Toluol umkrystallisirt. Sie wird so in farblosen, kleinen, warzenförmigen Krystallaggregaten und aus einer mit Ligroin versetzten Lösung in Eisessig in sehr schönen, concentrisch gruppirten, flachen Nadeln krystallisirt erhalten. Sie ist eine sehr starke Säure, schmilzt bei 173° und löst sich schwer in Chloroform und heifsem Toluol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, noch leichter in Eisessig, Alkohol, Aether und Aceton, gar nicht in Ligroin. Von Derivaten des o-Oxydiphenylessigsäurelactons wurden noch folgende dargestellt: Das *basische o-oxydiphenylessigsaure Baryum*, $C_6H_5CH(-C_6H_4O-, -COO-)Ba \cdot 4H_2O$, wird durch Kochen des Lactons mit Barytwasser in warzenförmigen, 4 Mol. Krystallwasser enthaltenden Krystallen gewonnen, welche 3 Mol. Wasser bei 125° verlieren. Die nach der Schotten'schen Methode dargestellte *Benzoyl-o-oxydiphenylessigsäure*, $C_6H_5\overset{[2]}{C}H(-C_6H_4\overset{[1]}{O}-COC_6H_5, -COOH)$, krystallisirt aus Eisessig in zu Gruppen vereinigten, bei 152° schmelzenden, in der Kälte in Aceton, in der Hitze in Eisessig, Benzol, Alkohol und Chloroform löslichen Täfelchen. Das *Silbersalz*, $C_{21}H_{15}O_4Ag$, ist ein weifser, lichtbeständiger, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag. Das *o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton*, $C_6H_5CBr(-\overline{C_6H_4, -COO})$, entsteht beim Versetzen einer Lösung des Lactons (1 Thl.) in Benzol (4 Thle.) mit einer Lösung von Brom (0,9 Thle.) in Benzol (2 Thle.) und bildet kleine, meist zu Aggregaten vereinigte, bei 70° schmelzende, in der Kälte in Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht, in Ligroin schwer, in der Hitze in Ligroin leicht lösliche Tafeln und wird beim Kochen mit 70proc. Alkohol in *o-Oxydiphenyläthoxyessigsäurelacton*, $C_6H_5C(OC_2H_5)(-\overline{C_6H_4, -COO})$, umgewandelt. Dasselbe krystallisirt in kleinen, bei 82° erweichenden und bei 85 bis 86° schmelzenden, in kaltem Benzol, Chloroform und Aether, sowie in heifsem verdünntem Alkohol leicht, in Ligroin ziemlich schwer löslichen Prismen. Durch Fällen seiner Lösung in heifser verdünnter Kalilauge mit Salzsäure erhält man die zugehörige, feine, mikroskopische, bei 131° unter Zersetzung schmelzende, in heifsem Benzol, kaltem Alkohol und Chloroform leicht, in Ligroin so gut wie nicht lösliche Nädelchen bildende *o-Oxydiphenyläthoxyessigsäure*, $C_6H_5C(OC_2H_5)(-C_6H_4OH, -COOH)$. Das aus dem schon schon früher (l. c.) beschriebenen Phenyl-p-kresylessigsäurelacton durch Kochen mit Barytwasser

gewonnene *basische phenyl-p-kresylessigsaure Baryum*, $C_6H_5CH[-C_6H_3(CH_3)O-, -COO-]Ba.4H_2O$, gleicht völlig dem oben beschriebenen o-oxydiphenylessigsauren Baryum und krystallisirt, wie jenes, mit 4 Mol. Wasser, von denen es 3 Mol. bei 125° verliert. Das analog dem o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton dargestellte *Phenyl-p-kresylbromessigsäurelacton*, $C_6H_5\overset{[2]}{C}Br[-\overset{[4]}{C_6H_3}(CH_3), -COO]$, bildet bei 94 bis 96° schmelzende Täfelchen. *Phenyl-m-kresylessigsäurelacton*, durch Condensation von Mandelsäure (5 Thle.) und m-Kresol (9 Thle.) mit 73proc. Schwefelsäure (20 Thle.) erhalten, stellt in kaltem Benzol und Chloroform, sowie in heifsem Alkohol leicht, in kaltem Eisessig weniger, in Ligroin schwer lösliche, bei 122° schmelzende Nadeln dar. Das durch Condensation von Mandelsäure (5 g) und Hydrochinon (7 g) mit 73proc. Schwefelsäure gewonnene *Phenylhydrochinylessigsäurelacton*, $C_6H_5CH(-C_6H_3OH, -COO)$, scheidet sich aus Benzol in warzenförmigen, bei 153 bis 154° schmelzenden, in Alkohol, Eisessig und Aceton leicht, in Benzol ziemlich schwer löslichen Krystallaggregaten aus. Das endlich durch Condensation von Mandelsäure (5 g) und β-Naphtol (5 g) mit 73proc. Schwefelsäure dargestellte *Phenyl-β-oxynaphtylessigsäurelacton*, $C_6H_5CH(-C_{10}H_6, COO)$, bildet feine, bei 184° schmelzende, in heifsem Benzol und Eisessig ziemlich leicht, in kaltem Benzol und heifsem Alkohol ziemlich schwer lösliche Prismen. Die Mandelsäure mit Nitrophenolen oder mit Phenoläthern zu condensiren, gelang nicht. *Wt.*

T. Klobb. Sur quelques nouveaux acides γ-ketoniques [1]). — Die Ester der Alkylphenacylcyanessigsäuren lassen sich mit Alkali in der Kälte zu den entsprechenden Säuren verseifen. Beim Erwärmen dagegen findet folgende Reaction statt:

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(C_nH_{2n+1})<\begin{matrix}CN\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + 3KOH = K_2CO_3 + C_2H_6O + NH_3 + C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_nH_{2n+1}).CO_2K.$$

Von den in dieser Weise gebildeten Säuren wurden einige dargestellt. *Methylphenacylessigsäure*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$, bildet weifse Nadeln, die bei 136° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Die *Aethylphenacylessigsäure* schmilzt bei 83°, die *Propylphenacylessigsäure* bei 56° und die *Benzylphenacylessigsäure* bei 170°. Sämmtliche Säuren sind in kaltem Wasser unlöslich,

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 408—411.

in übrigen gewöhnlichen Solventien mehr oder weniger leicht löslich. *Ht.*

T. Klobb[1]) berichtete im Verfolg seiner Untersuchungen über neue Synthesen vermittelst Cyanessigäther auch über die *Darstellung von Phenacylcyanessigsäurederivaten*. Er fand, dafs der Natriumcyanessigäther in Reaction mit Bromacetylbenzol nach einander 1 und 2 At. Wasserstoff gegen die Phenacylgruppe, $C_6H_5COCH_2$, austauscht, wodurch Mono- und Diphenacylderivate des Cyanessigäthers entstehen. Das zu den Versuchen verwendete Bromacetylbenzol, $C_6H_5COCH_2Br$, wurde in der Weise dargestellt, dafs vollkommen trockenes Acetylbenzol in dem zwei- bis dreifachen Volumen völlig trockenen Schwefelkohlenstoffs unter gleichzeitigem Durchleiten eines trockenen Luftstomes mit der theoretischen Menge völlig trockenen Broms behandelt wurde. Nachdem der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, und der gröfste Theil des gebildeten Bromwasserstoffs durch Durchleiten eines starken Luftstromes bei Wasserbadtemperatur entfernt, wird der Rückstand über Kalihydrat gestellt, um so die letzten Spuren von Bromwasserstoff zu entfernen und dann aus Ligroin umkrystallisirt. Man erhält das Bromacetylbenzol auf diese Weise in prächtigen Tafeln. *Diphenacylcyanessigsäure-Methyläther*, ($C_6H_5COCH_2$–, $C_6H_5COCH_2$–)C(–CN, –$COOCH_3$), wurde durch Versetzen einer Lösung von 2,3 g Natrium (1 At.) in 30 g Methylalkohol mit 9,9 g Cyanessigsäure-Methyläther (1 Mol.) und Eintragen dieses Gemisches in eine Lösung von 19,9 g Bromacetylbenzol (1 Mol.) in 120 g Methylalkohol als weifser, krystallinischer Niederschlag erhalten. Derselbe krystallisirt aus Xylol in feinen, bei 192° schmelzenden, in Wasser nicht, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln fast nicht löslichen Nadeln, und wird von wässerigem Alkali in der Kälte nicht angegriffen. *Diphenacylcyanessigsäure-Aethyläther*, ($C_6H_5COCH_2$–, $C_6H_5COCH_2$–)C(–CN, –$COOC_2H_5$), wurde in analoger Weise durch Versetzen einer Lösung von 2,3 g Natrium in 30 bis 40 g Aethylalkohol mit 11,3 g Cyanessigsäure-Aethyläther und Eintragen dieses Gemisches in eine Lösung von 19.9 g Bromacetylbenzol in 110 g Aethylalkohol gewonnen. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 142° schmelzen und sich nicht in Wasser, Aether und Ligroin, leicht in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig lösen. *Diphenacylcyanessigsäure-n-propyläther*, ($C_6H_5COCH_2$, –C_6H_5CO CH_2–)C(–CN, –$COOC_3H_7$), wurde durch Versetzen einer Lösung

[1]) Ann. chim. phys. [7] **10**, 168—204.

von 4,95 g Cyanessigsäure-Methyläther in 15 bis 20 g Normalpropylalkohol mit einer Lösung von 1,15 g Natrium in 20 g Normalpropylalkohol und Eintragen dieses Gemisches in eine Lösung von 9,95 g Bromacetylbenzol in 40 g Aether dargestellt. Er bildet, aus Alkohol krystallisirt, kleine, perlmutterglänzende, bei 114° schmelzende, in Aether und Schwefelkohlenstoff kaum lösliche Blättchen. Den Diphenacylcyanessigsäure-Isobutyläther darzustellen, gelang nicht, weil der Isobutylalkol im Gegensatz zum Propylalkohol die Radicale Aethyl resp. Methyl in ihren Cyanessigäthern nicht verdrängt. Mit Hydroxylaminchlorhydrat reagiren die Diphenacylcyanessigäther nicht, auch geben sie mit Phenylhydrazin kein einheitliches, gut charakterisirtes Product. Durch Kochen mit wässerigem Alkali werden die Diphenacylcyanessigäther zu *Diphenacylessigsäure*, ($C_6H_5COCH_2-$, $C_6H_5COCH_2-$)$CHCOOH$, zersetzt, welche, auch schon früher von Kues und Paal[1]) und später von E. Sattler[2]) gewonnen, feine, weifse, bei 132 bis 134° schmelzende Nadeln bildet. Die Monophenacylcyanessigäther werden aus den Mutterlaugen der Diphenacylcyanessigäther erhalten und krystallisirt der aus der Mutterlauge des Diphenacylcyanessigsäure-Methyläthers gewonnene *Phenacylcyanessigsäure-Methyläther*, $(C_6H_5COCH_2)CH(CN)COOCH_3$, aus Aether oder Methylalkohol in farblosen, bei 54° schmelzenden, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Wasser, sehr leicht löslichen Prismen. Der ebenso aus der Mutterlauge des Diphenacylcyanessigsäure-Aethyläthers abgeschiedene *Phenacylcyanessigsäure-Aethyläther*, $(C_6H_5COCH_2)CH(CN)COOC_2H_5$, bildet, aus Aether oder Alkohol krystallisirt, perlmutterglänzende, rhombische, bei 54° schmelzende, in Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol, Anilin und Eisessig sehr leicht, in Ligroin und Wasser kaum lösliche Blättchen. Unter 20 mm Druck destillirt er theilweise bei 210° über. In Säuren unlöslich, löst er sich leicht in Alkalien und beim sofortigen Ansäuern dieser Lösung erhält man einen blauen, in Aetheralkohol mit rosa oder violetter Farbe löslichen Niederschlag. Der *Phenacylcyanessigsäure-Propyläther* wurde nur in flüssigem Zustande erhalten. Die durch Verseifung der Ester gewonnene *Phenacylcyanessigsäure*, $(C_6H_5COCH_2)CH(CN)COOH.H_2O$, krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in weifsen Blättchen, schmilzt so bei 69° und in wasserfreiem Zustande bei 99 bis 100° und löst sich sehr leicht in heifsem Wasser. Die Säure zeigt das Bestreben, sich in eine

[1]) JB. f. 1886, S. 1530 f. — [2]) JB. f. 1893, S. 824.

indigoblaue, unlösliche Verbindung umzuwandeln, und zwar erfolgt diese Umwandlung bei dem Eindunsten der wässerigen Lösung der Säure oder ihrer Salze, beim Entwässern des Kalium- und Natriumsalzes bei 110 bis 120° und auch, wenn man eine mit einem Ueberschufs von Alkali versetzte Lösung der Säure der Luft aussetzt. Das *Natriumsalz*, $(C_6H_5COCH_2)CH(CN)COONa . 3H_2O$, wird in Nadeln oder in glänzenden abgeplatteten, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Prismen erhalten, welche bei 100° $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser verlieren. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_8NO_3)_2Ba . 2^1/_2H_2O$, krystallisirt in glänzenden, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Prismen. Das *Silbersalz*, $(C_6H_5COCH_2)CH(CN)COOAg$, ist ein weifses oder röthlichweifses, am Licht sich wenig veränderndes Pulver. Die *Phenylhydrazinverbindung*, $C_{11}H_9NO_3 . C_6H_5N_2H_3$, durch Behandeln der Phenacylcyanessigsäure in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin gewonnen, krystallisirt aus Benzol in glimmerartigen, weifsen, bei 113° schmelzenden Blättchen. Werden die Phenacylcyanessigäther mit wässerigem Alkali gekocht, so erhält man die *Phenacylessigsäure (Benzoylpropionsäure)*, $C_6H_5COCH_2CH_2COOH$, in abgeplatteten Krystallen, welche bei 115 bis 116° schmelzen und sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in einen rothen Farbstoff umwandeln. Beim Kochen mit Wasser werden die Phenacylcyanessigäther nur in die Säure und den betreffenden Alkohol gespalten, beim Behandeln mit Natriumalkoholat und Phenacylbromid gehen sie wieder in Diphenacylcyanessigäther über. Schliefslich wurden noch folgende Substitutionsproducte der Phenacylcyanessigäther dargestellt. Der *Methylphenacylcyanessigsäure-Methyläther*, $C_6H_5COCH_2C(CH_3)CNCOOCH_3$, durch Erhitzen einer Lösung von Phenacylcyanessigsäure-Methyläther (4,34 g) in Methylalkohol (30 bis 40 g) mit einer Lösung von Natrium (0,46 g) in Methylalkohol (20 g) und danach mit Jodmethyl (2,84 g) dargestellt, bildet lange, weifse, bei 113° schmelzende, in Aceton, Chloroform, Benzol, Alkohol leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff weniger, in siedendem Wasser wenig lösliche Nadeln. Der durch Erhitzen einer Lösung von Phenacylcyanessigsäure-Aethyläther (4,62 g) in wenig absolutem Aethylalkohol mit einer Lösung von Natrium (0,46 g) in Aethylalkohol (20 g) und dann mit Jodäthyl (3,12 g) gewonnene *Aethylphenacylcyanessigsäure-Aethyläther*, $C_6H_5COCH_2C(C_2H_5)CNCOOC_2H_5$, stellt tafelförmige, bei 64° schmelzende, in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel sehr leicht lösliche Krystalle dar. Der *Benzylphenacylcyanessigsäure-Methyläther*, $C_6H_5COCH_2C(C_7H_7)CNCOOCH_3$, endlich wurde durch Erhitzen einer

Lösung von Phenacylcyanessigsäure-Methyläther (4,34 g) in Methylalkohol (30 bis 40 g) mit der berechneten Menge Natriummethylat (0,46 g Natrium) und Benzylchlorid (2,53 g) in schönen, diamantglänzenden, rhomboëdrischen oder klinorhombischen, bei 133 bis 134° schmelzenden, in Aether, Benzol, Aethyl- und Methylalkohol in der Kälte wenig löslichen Krystallen erhalten. *Wt.*

Victor Meyer und W. Molz[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *angebliche Umlagerungen in der Mesitylenreihe*, worin sie nachwiesen, dafs ebenso wie das Mesitylen aus Aceton selbst, so auch das aus diesem dargestellte *Acetomesitylen* einheitlich und frei von Isomeren ist. Bei der Oxydation des Acetomesitylens mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man ein Gemich wechselnder Mengen von *Mesitylglyoxylsäure* und *Mesitylglycolsäure (Mesitylmandelsäure)*, welche am besten durch fractionirte Krystallisation aus Aether und Ligroin getrennt werden, wobei die Mesitylmandelsäure zuerst aus dieser Lösung auskrystallisirt. Bei der trockenen Destillation liefert die Mesitylglyoxylsäure fast ausschliefslich *Mesitylencarbonsäure* neben nur Spuren einer esterificirbaren Säure; die Mesitylmandelsäure dagegen giebt bei der trockenen Destillation, neben nur wenig Mesitylencarbonsäure hauptsächlich *Mesitylessigsäure*. Diese Reaction verläuft aber nicht glatt, sondern unter erheblicher Verkohlung und Abspaltung grofser Mengen Wasser. Offenbar wird durch den abgegebenen Sauerstoff ein erheblicher Theil der Substanz verbrannt. Für eine Umlagerung der Methylgruppen in dieser langen Umwandlungsreihe des Mesitylens finden sich absolut keine Andeutungen. Das Mesitylen besitzt offenbar, im Gegensatz zu manchen seiner Homologen, nur sehr geringe Neigung zur Verschiebung der Methylgruppen. Während z. B. symmetrisches Durol beim Sulfuriren in v-Durol übergeht, während beim Carboxyliren des absolut reinen Durols mit Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid nur bei der Einhaltung gewisser Vorsichtsmafsregeln reine Durolcarbonsäure, sonst aber ein Gemisch der Carbonsäuren aller drei Durole[2]) erhalten wird, liefert das Mesitylen bei diesen Reactionen immer nur reine Mesitylenderivate. So ist auch durch diese Untersuchung hier festgestellt, dafs auch die Umwandlung des Mesitylens in Carbonsäure nach der Methode der Acetylirung ohne jede Umlagerungserscheinung verläuft. *Wt.*

A. Haller et Guyot. Sur un dérivé sulfoné de l'acide

---

[1]) Ber. 30, 1270; siehe auch Ber. 29, 953, 958, 1397, 2831, 2884, 2886. — [2]) Siehe V. Meyer u. Woehler, JB. f. 1896, S. 1260.

dimethylamidobenzoylbenzoïque [1]). — Erhitzt man 1 Thl. Dimethylamidobenzoylbenzoësäure zwei Stunden lang mit 4 Thln. Schwefelsäure mit 30 Proc. Anhydrid auf 115 bis 125°, so erhält man die Sulfosäure:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\cdot C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_3H\end{cases}\\COOH\end{cases},$$

in Form schöner, weifser, schwer löslicher Nadeln, die ein in grofen Prismen krystallisirendes Baryumsalz von 4,5 Mol. H_2O giebt. *Mr.*

H. Limpricht. Ditolylphtalid [2]). — Das Ditolylphtalid wurde dargestellt durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Phtalylchlorid, Toluol und Schwefelkohlenstoff. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether farblose, durchsichtige Krystalle, Schmelzp. 116,5°. Alkoholisches Ammon wirkt bei 150° nicht ein, ebenso wenig Hydroxylamin, dagegen reagirt Phenylhydrazin, aber aus den schmierigen Reactionsproducten konnten keine reine Verbindungen isolirt werden. Beim Kochen mit alkoholischem Kali geht das Ditolylphtalid in das Kaliumsalz der in freiem Zustande nicht existenzfähigen Oxysäure:

$$OH\cdot C\begin{cases}(C_6H_4CH_3)_2\\C_6H_4COOH\end{cases},$$

über. Mit Zinkstaub und alkoholischem Kali gekocht, verwandelt sich das Phtalid in *Phenylditolylmethancarbonsäure*:

$$H\cdot C\begin{cases}(C_6H_4\cdot CH_3)_2\\C_6H_4COOH\end{cases},$$

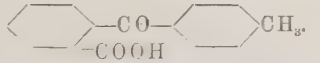
die aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 168°. Der *Aethylester* schmilzt bei 197 bis 198°. Die Säure geht bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in *Tolylmethylanthranol*, Schmelzp. 117°, über, das sich an der Luft zu *Tolylmethyloxanthranol* oxydirt. Zur Darstellung des letzteren wird die Lösung des Anthranols in Eisessig mit Chromsäure erwärmt, hierauf das Product mit Wasser gefällt, und schliefslich aus Benzol umkrystallisirt. Es bildet schwach gelblich gefärbte, mikroskopische Nadeln, Schmelzp. 207°. Beim Kochen des Anthranols mit Acetanhydrid entsteht die *Acetylverbindung* des Oxanthranols, rothe, mikroskopische Krystallwarzen, die von 50 bis 87° schmelzen. Durch Destillation des Oxyanthranols mit Zinkstaub wird *Tolylmethylanthracen* erhalten, gelbe, sehr

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 582. — [2]) Ann. Chem. **299**, 286.

kleine Nadeln, Schmelzp. 191°. Salpetersäure führt das Ditolylphtalid in eine *Dinitroverbindung* über, die nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol wasserklare, glänzende, kurze, monokline Prismen darstellt, Schmelzp. 132°. Bei der Nitrirung mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure scheint *Octonitroditolylphtalid* zu entstehen, Schmelzp. 289°. Bei der Reduction mit Zinnchlorür geht das Dinitrophtalid in *Diamidoditolylphtalid* über, das aus Alkohol in flachen, klaren Prismen krystallisirt, Schmelzp. 192°. Das *Chlorhydrat* dieser Base schmilzt bei 280° unter Zersetzung und ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich. Das *Sulfat* ist ebenfalls schwer löslich. Nach der Gattermann'schen Methode entsteht aus der Diamidoverbindung das *Dioxyditolylphtalid*, ein braunes Krystallpulver, das sich beim Erhitzen zersetzt. Die Oxydation des Ditolylphtalids wird am besten zunächst in essigsaurer Lösung mit Chromsäure begonnen und darauf für den in Natronlauge löslichen Theil mit Permanganat zu Ende geführt. Das Product der Oxydation ist die *Triphenylcarbinoltricarbonsäure*, die auch aus der Phenylditolylmethancarbonsäure mit Permanganat dargestellt werden kann. Aus Holzgeist krystallisirt die Säure in kleinen, weifsen Nadeln, die in Benzol schwer löslich sind. Die Säure fängt bei 165° an zu schmelzen und geht bei höherer Temperatur unter Verlust von 1 Mol. Wasser in das Lacton über, Schmelzp. 304°, das sich aber sehr leicht wieder in die Säure zurückverwandelt unter Wasseraufnahme. Die Basicität der Säure wurde durch Titriren mit $^1/_{10}$-Normal-Lauge ermittelt. Das Salz, $C.(C_6H_4.COONa)_3.ONa$, verliert beim Kochen seiner wässerigen Lösung die Hälfte seines Natrons unter Bildung des Natronsalzes des Lactons. Bei der Auflösung der Säure in Natriumcarbonat entsteht das Salz $(C_6H_4COONa)_2.C.C_6H_4COOH.OH$, aus dem mittelst Silbernitrat das entsprechende Silbersalz gefällt wird. Der Aethylester der Säure konnte nicht erhalten werden, statt dessen aber der Ester des Lactons, farblose, derbe Krystalle, Schmelzp. 138 bis 139°. Phosphorchlorid zersetzt die Säure unter Bildung einer zähen, nicht krystallisirbaren Masse (Chlorür), die bei der Behandlung mit Natronlauge wieder in die ursprüngliche Säure übergeht und mit concentrirtem Ammon das *Triphenylcarbinoltricarbonsäureamid* liefert, das aus Alkohol in langen Prismen krystallisirt, Schmelzp. 309°. Durch Oxydation des Dinitroditolylphtalids in der oben bei dem Ditolylphtalid angegebenen Weise entsteht *Dinitrotriphenylcarbinoltricarbonsäure*, die aber in völlig reinem Zustande nicht isolirt werden konnte.

Kb.

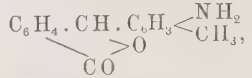
H. Limpricht. Ueber die p-Toluyl-o-benzoësäure und ihre Derivate[1]). — Diese Säure wurde durch Einwirkung von Chloraluminium auf eine Mischung von Phtalsäureanhydrid und Toluol dargestellt. Bezüglich der Einzelheiten, die bei der Darstellung einzuhalten sind, um eine annähernd quantitative Ausbeute zu erzielen, mufs auf die Originalmittheilung verwiesen werden. Die p-Toluyl-o-benzoësäure krystallisirt bald mit 1 Mol. Wasser, bald ohne Wasser. Erstere schmilzt bei 96°, letztere bei 139 bis 140°, während Friedel und Crafts 146° angeben. Concentrirte Schwefelsäure führt die Säure in *β-Methylanthrachinon* über. Permanganat oxydirt dieselbe zu *Benzophenondicarbonsäure*. Salpetersäure bildet in der Kälte Nitrosäuren, concentrirtes Ammon und Zinkstaub verwandeln sie je nach der Dauer der Einwirkung in *Tolylphtalid* oder Methylbenzylbenzoësäure. Schmelzendes Kalihydrat zerlegt die Säure in Benzoësäure und p-Toluylsäure. Beim Erhitzen mit Kalk entsteht p-Toluylphenylketon. Hierdurch ist die von Friedel und Crafts der Säure beigelegte Structur bewiesen:



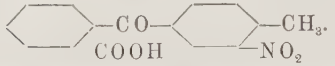
Toluylbenzoësaures Baryum, $(CH_3C_6H_4.CO.C_6H_4COO)_2Ba.4aq.$, bildet feine Nadeln und ist in Wasser schwer löslich. *Toluylbenzoësäuremethylester*, $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.COOCH_3$, bildet sich, wenn man die Säure in Holzgeist löst und mit wenig Schwefelsäure einige Stunden kocht. Man fällt hierauf mit Wasser aus und krystallisirt aus Holzgeist um, rhombische Tafeln, Schmelzp. 66°. Das *p-Toluyl-o-benzoylchlorür* wird am besten dargestellt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die in Aether gelöste Säure. Das Chlorür bleibt nach Entfernung des Aethers und des Phosphoroxychlorids als schwach gelb gefärbtes Oel zurück. Feuchte Luft zersetzt es. Aus diesem Chlorid entsteht mit Toluol und Chloraluminium das Ditolylphtalid, dem hiernach nicht eine unsymmetrische, sondern eine symmetrische Structur zukommt. Die entwässerte Toluylbenzoësäure geht bei zweistündiger Digestion auf dem Wasserbade mit dem doppelten Gewicht Acetanhydrid in *p-Toluyl-o-benzoëacetanhydrid* über. Es bildet farblose Krystalle, Schmelzp. 102°. Beim Erhitzen des Doppelanhydrids auf 200° zersetzt es sich in Acetanhydrid, Phtalsäureanhydrid und ein gelbes, beim Erkalten erstarrendes Oel. Mit Benzol und Aluminiumchlorid erwärmt, liefert es *Phenyltolylphtalid*, Schmelzp.

[1]) Ann. Chem. **299**, 300.

106°. Concentrirte Salpetersäure führt die p-Toluyl-o-benzoësäure in eine *Nitrosäure* über, die sich aus verdünntem Alkohol in kleinen, schwach gelblichen Krystallen ausscheidet, Schmelzp. 205°. Permanganat oxydirt diese Säure zu *Nitrobenzophenondicarbonsäure*. Mit Ammoniak und Zinkstaub erhitzt, geht sie in Amidotolylphtalid:



oder in Methylamidobenzylbenzoësäure, $CH_3 . C_6H_3 . NH_2 . CH_2 . C_6H_4 . COOH$, über. Beim Schmelzen der Nitrosäure mit Kalkhydrat entsteht Benzoësäure. Es folgt hieraus, dafs die Nitrogruppe in den Toluylrest eingetreten ist und der Säure demnach die Formel



zukommt. *Nitrotoluylbenzoësaures Baryum* krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in schönen, glänzenden Krystallen, die in heifsem Wasser schwer löslich sind. Das *Chlorid*, $CH_3 . NO_2C_6H_3 . CO . C_6H_4COCl$, ist leicht mit Phosphorpentachlorid zu erhalten, es krystallisirt aus Benzol-Petroläther in büschelförmigen Nadeln, Schmelzp. 142°, und zersetzt sich erst beim Kochen mit Wasser. Das Chlorid, mit Toluol und Chloraluminium erwärmt, giebt ein dunkel gefärbtes Harz. Beim Erwärmen des Chlorids mit Alkohol entsteht der *Nitrotoluylbenzoësäureäthylester*, glänzende Blättchen, Schmelzp. 122°. Digerirt man das Chlorid mit concentrirtem Ammoniak, so bildet sich das in Wasser unlösliche *Amid*, das aus Benzol in feinen Nadeln krystallisirt, die bei 200° Zersetzung erleiden. *Nitrotoluylbenzoëacetanhydrid* wird neben dem *Nitrotoluylbenzoësäureanhydrid* erhalten durch achtstündiges Erwärmen der Nitrotoluylbenzoësäure mit Acetanhydrid. Dasselbe stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, prismatische Krystalle dar, Schmelzp. 145 bis 146°. Bei 200° tritt Zersetzung in Acetanhydrid und *Nitrotoluylbenzoësäureanhydrid*, $CH_3 . NO_2 . C_6H_3CO . C_6H_4 . COO . CO . C_6H_4 . COC_6H_3 . NO_2 . CH_3$, ein, das aus Toluol in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 203°. Alkoholisches Kali zersetzt das Anhydrid beim Kochen in 2 Mol. Nitrotoluylbenzoësäure. Das Tolylnitrotolylphtalid konnte nicht erhalten werden beim Erwärmen des Anhydrids mit Toluol und Aluminium, es entstand dabei ein braunes Harz. Beim Eintragen der trockenen Toluylbenzoësäure in ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure entstand ein Gemisch von Mono- und Trinitrosäure. Aus

der alkoholischen Lösung des Productes krystallisirt zuerst die Mononitrosäure aus, während aus der Mutterlauge die Trinitrosäure in Form ihres Baryumsalzes isolirt wurde. Durch Reduction der Mononitrosäure mit Zinn und Salzsäure erhält man *Amido-p-toluyl-o-benzoësäure*, $CH_3 . NH_2 . C_6H_3 . CO . C_6H_4 . COOH$. Die Amidosäure krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krystallen, Schmelzp. 163°. Das *Chlorhydrat* bildet kleine, farblose Krystalle. Das Silbersalz krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, farblosen Nadeln. *Kb.*

Fr. R. Japp u. G. Druce Lander[1]) machten Mittheilungen über die *Reduction der Desylenessigsäure* und die *Constitution der Pyroamarsäure von Zinin*[2]). Sie fanden, dafs die *Desylenessigsäure* bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in Desylessigsäure übergeht. Wird sie (5 g) in Sodalösung und unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure mit 2,5 proc. Natriumamalgam (180 g) behandelt, erhält man neben Desylessigsäure noch das bei 112 bis 113° schmelzende *Lacton* der *β-γ-Diphenyl-γ-hydroxybuttersäure*, welches allein entsteht, wenn die Desylenessigsäure mit einem Ueberschufs von 2,5 proc. Natriumamalgam (400 g) behandelt wird. Bei der Reduction der Desylenessigsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht neben Desylessigsäure noch das von Klingemann[3]) beschriebene, bei 151,5° schmelzende Nadeln darstellende *Diphenylcrotolacton*, und bei der Reduction derselben mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhält man, neben einer in geringer Menge entstehenden, bei 228 bis 230° schmelzenden, nicht näher untersuchten Verbindung, in schiefen, bei 96 bis 97° schmelzenden Tafeln krystallisirende *β-γ-Diphenylbuttersäure*, $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)CH_2COOH$, deren Identität mit der von Zinin (l. c.) beschriebenen *Pyroamarsäure* festgestellt wurde. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge wird die Desylenessigsäure in *Desoxybenzoin* übergeführt, während die Desylenmalonsäure hierbei sich nicht verändert. *Wt.*

Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

D. Vorländer[4]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Alkylhydroresorcylsäuren*. Er stellte den *Phenylhydroresorcylsäure-Methyläther*, $C_{14}H_{14}O_4$, durch Behandeln von Benzalaceton mit

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 154. — [2]) JB. f. 1877, S. 813. — [3]) JB. f. 1892, S. 1991 f. — [4]) Ann. Chem. **294**, 273.

Malonsäure-Methyläther und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung dar. Das hier zur Verwendung kommende Benzalaceton wurde in der Weise gewonnen, dafs Benzaldehyd (100 g) in einer Mischung von Aceton (150 g) und Wasser (100 g) gelöst, die Lösung unter Abkühlung mit 10 proc. Natronlauge (50 ccm) versetzt, nach zwei- bis dreitägigem Stehen mit Essigsäure angesäuert, das überschüssige Aceton abdestillirt und das zurückbleibende Benzalaceton nach dem Trocknen im Vacuum destillirt wurde. Der Phenylhydroresorcylsäure-Methyläther krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Methylalkohol in Nadeln, schmilzt bei 162° und ist in Chloroform, Eisessig, Alkohol und Aether löslich. Der schon früher[1]) beschriebene *Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{15}H_{16}O_4$, krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln und schmilzt bei 143°. Durch Behandeln mit kalter alkoholischer Kalilauge, oder durch Kochen mit concentrirter Sodalösung, oder endlich durch Erhitzen mit Natriumalkoholatlösung werden die beiden Ester zu Salzen der *Phenylhydroresorcylsäure* verseift, welche ebenso wenig wie die Säure selbst rein dargestellt wurden. Die *Phenylhydroresorcylsäure* ist eine zweibasische Säure, sie schmilzt unter Kohlensäureentwickelung gegen 100° und geht dabei in Phenylhydroresorcin über. Die o-Alkylderivate der Phenylhydroresorcinsäureester werden durch sechs- bis siebenstündiges Kochen der Säureester (30 g) mit absolutem Alkohol (100 ccm) und concentrirter Schwefelsäure (10 ccm) gewonnen, sie werden durch Behandeln mit Natriumalkoholat und Jodmethylat oder Chloressigester in absolut alkoholischer Lösung nicht verändert. Die *O-Methylverbindung des Phenylhydroresorcylsäure-Methyläthers*, $C_{15}H_{16}O_4$, krystallisirt aus wässerigem Methylalkohol in glänzenden, bei 110 bis 111° schmelzenden Tafeln. Die *O-Aethylverbindung des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers*, $C_{17}H_{20}O_4$, destillirt unter 30 mm Druck bei 250 bis 260° unter Zersetzung. Die Alkylamide des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers entstehen beim acht- bis zehnstündigen Erhitzen des Esters (1 Thl.) mit 2 bis 4 Thln. Anilin, p-Toluidin u. s. w. im Wasserbade. Sie werden durch Behandeln des Reactionsproductes mit kalter verdünnter Salzsäure, oder durch Auflösen in Essigsäure und Fällen mit Wasser vom Ueberschuss der Base befreit. Sie zeigen weder basische noch saure Eigenschaften, reagiren weder mit Hydroxylamin noch mit alkoholischem Ammoniak. Durch kalte alkoholische Kalilauge wird die Estergruppe

[1]) Ber. **27**, 2054.

verseift, durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure die Base abgespalten. Eisenchlorid giebt eine braune Färbung. Das *Anilid*, $C_{21}H_{21}O_3N$, krystallisirt in grofsen, bei 144 bis 145° schmelzenden, in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol und Aether weniger löslichen Prismen. Das *p-Toluid*, $C_{22}H_{23}O_3N$, bildet, aus siedendem Weingeist krystallisirt, farblose, bei 214° schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit Natriumalkoholat und Jodäthyl in absolut alkoholischer Lösung wird es in das in Alkohol, Benzol, Essigäther, Aceton und Aether lösliche, gegen 70° schmelzende *Aethyltoluid*, $C_{24}H_{27}O_3N$, übergeführt. Das *p-Phenetidid*, $C_{23}H_{25}O_4N$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in concentrisch gruppirten, bei 168° schmelzenden Krystallen aus. Das Anilid und p-Toluid des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers gehen beim Behandeln mit 10 proc. alkoholischer Kalilauge und Zersetzen der so gebildeten Kaliumsalze mit verdünnter Schwefelsäure in die correspondirende Anilid- und Toluidsäure über. Die *Anilidsäure* ist in kaltem Alkohol leicht löslich, beim Erwärmen der Lösung entsteht unter Kohlensäureabspaltung das bei 240° schmelzende *Anilid des Phenylhydroresorcins*. In gleicher Weise zersetzt sich die *Toluidsäure* in das bei 215° schmelzende *Toluid des Phenylhydroresorcins*. Das beim Behandeln des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers in alkoholischer Lösung mit einer essigsauren Lösung von Semicarbazid gewonnene *Semicarbazon des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers*, $C_{16}H_{19}O_4N_3$, bildet bei 208° unter Zersetzung und Gasentwickelung schmelzende, in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Essigäther wenig lösliche Blätter. Das *Phenylhydrazon des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers* schmilzt analog den Angaben von Knövenagel[1]) bei 130° und nicht bei 74 bis 75°, wie Michael und Freer[2]) angeben. Das durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen des Säureesters (1 Mol.) mit Benzaldehyd (1 Mol.) und der fünf- bis sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 150 bis 160° erhaltene *Benzaldehydderivat des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers*, $C_{22}H_{20}O_4$, ist ein weifser, gegen 98° schmelzender, in Alkohol, Eisessig u. s. w. löslicher, in Alkalicarbonat unlöslicher Körper. Die durch Behandeln einer eiskalten Lösung von 1 Mol. Säureester in überschüssigem Natriumcarbonat mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid gewonnene *Diazobenzolchloridverbindung des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers*, $C_{21}H_{10}N_2O_4$, ist ein gelber, nach vorhergehender Bräunung und Zersetzung gegen 163° schmelzender Körper. Das

[1]) Ber. **27**, 2343. — [2]) JB. f. 1891, S. 1922 ff.; siehe auch Ber. **27**, 2127.

Nitril der Phenylhydroresorcylsäure, $C_{13}H_{11}O_2N$, erhält man in Gestalt des Natriumsalzes durch Einwirkung von Benzalaceton auf Natriumcyanessigsäure-Aethyläther. Das durch verdünnte Schwefelsäure aus der wässerigen Natriumsalzlösung ausgefällte *Nitril* krystallisirt aus Weingeist oder kochendem Methylalkohol und schmilzt nach vorhergehender Rothfärbung und Zersetzung bei etwa 180°. Es ist löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther und Eisessig, etwas in kochendem Wasser und kaum in Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braun. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Nitril in Phenylhydroresorcin übergeführt. Die *O-Methylverbindung des Nitrils*, $C_{14}H_{13}O_2N$, welche beim Behandeln einer Mischung des Nitrils (60 g) mit Methylalkohol (350 ccm) und concentrirter Schwefelsäure (35 ccm) entsteht, krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 173°, reagirt nicht mit Eisenchlorid und ist in Natriumcarbonat oder Ammoniak unlöslich. Sie ist wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, in Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform und Essigäther, löslich in Aceton und Eisessig. Durch Behandeln mit Jodmethyl (40 g) und Natrium (3 g) in methylalkoholischer Lösung wird das O-Methylnitril (20 g) in das *Dimethylnitril*, $C_{15}H_{15}O_2N$, umgewandelt, welches bei 136° schmilzt, von Natronlauge nicht aufgenommen wird, in Essigäther, Eisessig, Benzol und Alkohol leicht, in Aether und kochendem Wasser weniger, in Petroläther und kaltem Wasser schwer löslich ist. Die alkoholische Lösung reagirt nicht mit Eisenchlorid. Beim Kochen mit krystallisirter Soda (75 g) und Wasser (60 ccm) verwandelt sich das Dimethylnitril (15 g) in das *C-Methylnitril*, $C_{14}H_{13}O_2$, welches ohne vorhergehende Rothfärbung bei 174° schmilzt. Von der O-Methylverbindung unterscheidet es sich durch seine sauren Eigenschaften, durch seine Löslichkeit in Natriumcarbonat; im Gegensatze zu dem nicht methylirten Nitril ist es in alkalischer Lösung luftbeständig. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Das C-Methylnitril ist in Alkohol, Aether und heifsem Wasser löslich. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird Ammoniak abgespalten. Phenylhydroresorcin entsteht aber dabei nicht. Beim Behandeln des C-Methylnitrils mit Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure bildet sich Dimethylnitril; C-Methylnitril und Dimethylnitril verhalten sich demnach zu einander wie Säure und Ester. Ein *Hydroxylaminderivat des C-Methylnitrils*, wahrscheinlich von der Formel $C_{14}H_{17}O_3N_3$, erhält man beim Vermischen der alkoholischen Lösung des C-Methylnitrils mit wässeriger Hydroxylaminlösung im Ueberschufs. Es

ist in Wasser und kochendem Alkohol wenig löslich und schmilzt unter Gasentwickelung gegen 155°. Das *Anilid des Nitrils*, $C_{19}H_{16}N_2O$, krystallisirt aus Alkohol, schmilzt bei 230°, löst sich in Alkohol, Eisessig und Aceton, kaum in Wasser, Aether und Benzol, hat weder basische noch saure Eigenschaften und reagirt nicht mit Eisenchlorid. Das *Dioxim des Nitrils*, $C_{13}H_{13}O_2N_3$, krystallisirt aus Weingeist in farblosen Tafeln, schmilzt unter Zersetzung bei 182°, verpufft beim Erhitzen über der Flamme und ist in Alkohol und Eisessig löslich, in Wasser, Aether und Benzol kaum löslich. Von Salzsäure und Natronlauge wird es aufgenommen, von Sodalösung nicht. Die *Verbindung des Nitrils mit Diazobenzolchlorid*, $C_{19}H_{15}O_2N_3$, schmilzt bei etwa 110° und ist in Benzol, Eisessig und Alkohol löslich. Der bei der Condensation von Benzalaceton mit Oxalessigsäure-Aethyläther entstehende *Phenylhydroresorcyloxalester*, $C_{16}H_{16}O_5$, krystallisirt aus Weingeist in Blättchen und schmilzt bei 131°. Die sauer reagirende alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Das aus o-Chlorbenzaldehyd[1]) (10 g) durch Behandeln mit Aceton (25 g) in Gegenwart von 10 proc. Natronlauge (100 ccm) und Wasser (1 Liter) dargestellte *o-Chlorbenzalaceton*, welches ein farbloses, unter 30 mm Druck bei 189° siedendes Oel darstellt und beim Erwärmen mit Hydroxylaminlösung ein aus wässerigem Alkohol in glänzenden, weifsen, bei 117° schmelzenden Nadeln krystallisirendes, in Natronlauge und verdünnter Salzsäure, aber nicht in Natriumcarbonat lösliches *Oxim*, $C_{10}H_{10}ClNO$, giebt, liefert beim Kochen mit Natriummalonester den *o-Chlorphenylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{15}H_{15}O_4Cl$, welcher bei 142° schmilzt und in alkoholischer Lösung von Eisenchlorid braun gefärbt wird. Der *p-Nitrophenylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{15}H_{15}NO_6.C_2H_5OH$, durch Erhitzen von p-Nitrobenzalaceton (10 g) mit einer alkoholischen Lösung von Malonester (8,5 g) und Natrium (1,1 g) dargestellt, krystallisirt mit 1 Mol. Krystallalkohol in kleinen, nahezu farblosen Prismen, schmilzt beim Eintauchen in ein Bad von 110° im Krystallalkohol, bei langsamem Erhitzen bei 140°, ist in Natriumcarbonat löslich und giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine braunrothe Färbung. Das nach dem Vorgange von Baeyer[2]) dargestellte *m-Nitrobenzalaceton*, welches aus Essigsäure in kleinen, bei 94 bis 95° schmelzenden Prismen krystallisirt und dessen *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}N_3O_2$, bei 155° schmilzt, giebt mit Natriummalon-

[1]) Vgl. H. Erdmann, JB. f. 1892, S. 1551. — [2]) Vgl. Baeyer u. Becker und Baeyer u. Drewsen, JB. f. 1883, S. 970 u. 971.

säureester den weifse, bei 163° schmelzende, keinen Krystallalkohol enthaltende Kryställchen darstellenden *m-Nitrophenylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{15}H_{15}NO_6$. Der *Anisylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{16}H_{18}O_5$, wurde einmal aus Anisalaceton [1]) und Natriummalonsäureester und dann auch aus p-Methoxyzimmtsäure-Aethyläther und Natriumacetessigester dargestellt. Er schmilzt bei 160°. Den *p-Methoxyzimmtsäureester* gewinnt man leicht durch Behandeln einer Mischung von Anisaldehyd und Essigsäure-Aethyläther mit Natriumdraht [2]). Er siedet unter 120 mm Druck bei 245° und schmilzt bei 48 bis 49°. Das *p-Phenetidid des Esters*, $C_{24}H_{27}O_5N$, krystallisirt aus Essigsäure und schmilzt bei 217°. Das aus Benzaldehyd (30 g) durch Behandeln mit Diäthylketon (45 g) in einer Lösung von 300 ccm Weingeist, 250 ccm Wasser und 10 ccm concentrirter Kalilauge gewonnene *Benzaldiäthylketon*, $C_{12}H_{14}O$, welches unter 20 mm Druck bei 163° siedet, bei 31° schmilzt und dessen *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}N_3O$, bei etwa 188° schmilzt, vereinigt sich mit Natriummalonsäureester zu dem aus Methylalkohol in kleinen, bei 185° schmelzenden Prismen krystallisirenden *Phenyldimethylhydroresorcylsäure-Methyläther*, $C_{15}H_{18}O_4$, dessen Lösung durch Eisenchlorid bräunlich gefärbt wird. Die aus dem Ester durch Verseifung mit kalter, alkoholischer Kalilauge entstehende zweibasische *Phenyldimethylhydroresorcylsäure* schmilzt unter Kohlensäureentwickelung gegen 100° und geht dabei in Phenyldimethylhydroresorcin über. Eisenchlorid färbt die wässerig alkoholische Lösung der Säure tief blauviolett. *Cinnamenylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{17}H_{18}O_4$, aus dem Cinnamenylvinylmethylketon, $C_6H_5–CH=CH–CH=CH–CO–CH_3$ [3]), und Natriummalonsäureester dargestellt, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in kleinen Blättchen, schmilzt bei 138° und ist löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, in heifsem Eisessig und Benzol, weniger löslich in Wasser, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. *Furylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{13}H_{14}O_5$, aus Furfuralaceton und Natriummalonsäure-Aethyläther erhalten, schmilzt bei 102°. Der aus Mesityloxyd und *Natriummalonsäure*-Methyläther gewonnene *Dimethylhydroresorcylsäure-Methyläther*, $C_{10}H_{14}O_4$, krystallisirt in langen, feinen Nadeln oder rundlichen Krystallaggregaten, schmilzt bei 102° und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett-

[1]) Vgl. Einhorn u. Grabfield, JB. f. 1887, S. 2077 ff. — [2]) Vgl. Classen, JB. f. 1890, S. 1883 f.; f. 1891, S. 1755 f. — [3]) Vgl. Diehl u. Einhorn, JB. f. 1835, S. 1303 f.

braun gefärbt. Das *p-Toluid des Dimethylhydroresorcylsäure-Methyläthers*, $C_{17}H_{21}O_3N$, entsteht beim fünf- bis sechsstündigen Erhitzen der Componenten mit etwas Alkohol im Wasserbade, schmilzt bei 147° und ist in Alkohol und Essigsäure löslich. Von Alkalien wird es nicht aufgenommen, wohl aber von verdünnter Salzsäure. Der *Dimethylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{11}H_{16}O_4$, wird zunächst als Oel erhalten, erstarrt aber nach mehrwöchentlichem Stehen im Vacuum strahlig krystallinisch. Er schmilzt bei 75° und ist in Wasser weniger löslich, wie der Methyläther. Das durch Vermischen der alkoholischen Lösung des Esters mit essigsaurer Semicarbazidlösung dargestellte *Semicarbazon des Dimethylhydroresorcylsäure-Aethyläthers*, $C_{12}H_{19}O_4N_3$, krystallisirt in rundlichen, weifsen Schuppen, schmilzt bei 212° und ist in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther kaum löslich. *Wt.*

Das den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) patentirte *Verfahren zur Darstellung von Brenzcatechinkohlensäurederivaten* gründet sich auf die Thatsache, dafs beim Erhitzen von Brenzcatechincarbonat mit alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder secundäre Amidogruppen enthaltenden Verbindungen eine Addition stattfindet, wobei ein Phenylhydroxyl des Brenzcatechins regenerirt und der Rest der sich addirenden Verbindung an das Carboxyl gebunden wird, so dafs gemischte Kohlensäureester, bezw. Carbaminsäureester entstehen. Die so aus Aethyl- und Amylalkohol, Anilin, p-Phenetidin u. dergl. mehr zu erhaltenden neuen Verbindungen sollen Verwendung in der Medicin finden. Diamine, wie Aethylendiamin und Hydrazin, wirken in der Weise ein, dafs 2 Mol. Brenzcatechincarbonat sich an der Condensation betheiligen. *Wt.*

A. R. van Linge[2]) erhielt *Piperonylsäure durch Oxydation von Piperonal mittelst einer alkalischen Kaliumhypobromitlösung.* Die beste Ausbeute an Piperonylsäure erhält man beim dreiviertelstündigem Kochen von 200 g Piperonal mit einer Lösung von 240 g Aetzkali und 220 g Brom in 2 Liter Wasser unter gleichzeitigen Durchleiten eines Luftstromes und Ausfällen der Säure mit Salzsäure, unter Zusatz von etwas concentrirter Natriumsulfitlösung (10 ccm) zur Entfernung des etwa freigewordenen Broms. Man erhält so 99 Proc. der theoretischen Ausbeute an Piperonylsäure vom Schmelzp. 227,5 bis 228,5°. Das *Silbersalz*, C_8H_5OAg, stellt kleine Nadeln, das *Thalliumsalz* sehr kleine Nadeln dar.

---

[1]) Patentbl. **18**, 410; D. R.-P. Nr. 92535. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 44.

Ebenso wie Piperonal läfst sich auch Benzoëaldehyd auf diese Weise oxydiren. Die Oxydation des Phenanthrenchinons zu Diphensäure auf diesem Wege gelingt schon schwerer. Opiansäure läfst sich nicht durch Erhitzen mit alkalischer Kaliumhypobromitlösung zu Hemipinsäure oxydiren. Der *Piperonylsäure-Aethyläther*, $C_{10}H_{10}O_4$, durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Piperonylsäure mit Salzsäuregas dargestellt, bildet ein farbloses, bei 285 bis 287° siedendes, in Aether, Alkohol und Petroläther leicht, in Wasser fast nicht lösliches, zu einer krystallinischen, bei 18,5° schmelzenden Masse erstarrendes Oel. Die Krystalle, welche die Flächen ∞P, P, $\infty P\infty$ zeigen, scheinen dem orthorhombischen Systeme anzugehören. Der Prismenwinkel beträgt 80° 15′. Der in analoger Weise gewonnene *Piperonylsäure-Methyläther*, $C_9H_8O_4$, krystallisirt in Nadeln oder anscheinend monoklinen Blättchen, welche bei 51,5° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung bei 273 bis 274° sieden. Durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak wird er in *Piperonylsäureamid*, $C_8H_7O_3N.H_2O$, übergeführt, welches anscheinend rhombische Krystalle, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, bildet. Vorkommende Flächen sind: $0P$, $\infty\breve{P}\infty$, ∞P. Aus Alkohol krystallisirt das Piperonylsäureamid in rhomboëdrischen, bei 166° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer, in Petroläther nicht löslichen Tafeln, die sich fast ohne Veränderung sublimiren lassen. *Wt.*

S. Baude und A. Reychler[1]) berichteten über einige von ihnen dargestellte *Piperonalderivate*. Sie erhielten den *Methylendioxyzimmtsäure - Aethyläther* (*Methylenkaffeesäure - Aethyläther*), $C_6H_3(-CH{=}CH{-}COOC_2H_5, -O, -O{-}CH_2)$, durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein Gemisch von Piperonal und Essigäther in gelblichen, bei 65 bis 68° schmelzenden, in Alkohol und Aether löslichen und unter theilweiser Zersetzung gegen 317° destillirenden Nadeln. Durch Verseifung des Esters erhält man die schon bekannte *Methylenkaffeesäure*, welche bei 232° schmelzende, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln bildet. Durch Behandeln des Methylenkaffeesäure-Aethyläthers in ätherischer Lösung mit Brom wird ein *Dibromid*, $C_{12}H_{12}O_4Br_2$, gewonnen, welches in Alkohol und Aether lösliche, in Petroläther unlösliche, bei 84° schmelzende, doppelbrechende Blättchen darstellt und beim Kochen mit alkoholischem Kali in die *Methylendioxyphenylpropiolsäure*, $C_6H_3(-C{\equiv}C{-}COOH, -O, -O{-}CH_2)$, übergeht. Dieselbe krystalli-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 616.

sirt in strohgelben, gegen 145° sich bräunenden und gegen 166° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln und geht beim Erhitzen mit dem drei- bis vierfachen ihres Gewichts an Anilin auf 150 bis 160° unter Kohlensäureentwickelung in das *Methylendioxyphenylacetylen*, $C_6H_3(-C{\equiv}CH, -O, -O-CH_2)$, über, welches ein gelbliches Oel bildet, das in alkoholischer Lösung ammoniakalische Kupferchlorür- und ammoniakalische Silbernitratlösung fällt. *Wt.*

J. Plöchl und B. Mayer. Ueber Phenylglycerinsäure[1]). — Die Zimmtsäure kann auf dreierlei Weise in Phenylglycerinsäure übergeführt werden. Anschütz und Kinnicut[2]) erhielten sie aus Dibromhydrozimmtsäureester durch Vermittelung des Dibenzoats. Lipp[3]) beobachtete sie als ein Spaltungsproduct der Phenoxyacrylsäure und Fittig und Ruer[4]) stellten die Säure durch Oxydation der Zimmtsäure mit Kaliumpermanganat dar. Ungeachtet der abweichenden physikalischen Eigenschaften der in erstangeführter Weise erhaltenen Säure wurden sie alle als identisch angesehen, weil sie identische Dibenzoate lieferten. Die Verfasser haben durch genaues Studium und Darstellung verschiedener Derivate gezeigt, dafs zwei Phenylglycerinsäuren existiren, die stereoisomer sind, und zwar entspricht die Anschütz-Kinnicut'sche der Traubensäure, die Lipp-Fittig-Ruer'sche der Mesoweinsäure. Die erstgenannte Säure krystallirt aus Aether in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 120 bis 121° schmelzen. Ihr Phenylhydrazid schmilzt bei 177°. Wird sie in rauchende Bromwasserstoffsäure eingetragen, so bildet sich *Phenylbrommilchsäure*, $C_6H_5.CHBr.CH(OH).COOH$, welche bei 156 bis 157° schmilzt. Die β-Stellung des Bromatoms ergiebt sich daraus, dafs die Säure von warmem Wasser in Phenylacetaldehyd gespalten wird. Mit Essigsäureanhydrid giebt diese Phenylglycerinsäure ein bei 158° schmelzendes *Monoacetylderivat*, $C_{11}H_{12}O_5$. Die untersuchten Salze besitzen folgende Zusammensetzung: *Calciumsalz*, $(C_9H_9O_4)_2Ca + 3H_2O$, *Zinksalz*, $(C_9H_9O_4)_2Zn + 4H_2O$, und *Kupfersalz*, $(C_9H_9O_4)_2Cu + 2H_2O$. Die nach Fittig-Ruer dargestellte Säure schmilzt bei 141 bis 142° und ist in absolutem Aether viel weniger löslich als die vom Schmelzp 120 bis 121°. Das *Phenylhydrazid* schmilzt bei 215° und die *Monoacetylverbindung* bei 93,5°. Die aus der Säure erhaltene *Phenylbrommilchsäure* unterscheidet sich von der vorgenannten nur durch den Schmelzpunkt, hier 164 bis 165°. Die Aetherlösung unter Ab-

[1]) Ber. **30**, 1600—1614. — [2]) JB. f. 1879, S. 721. — [3]) JB. f. 1883, S. 1204. — [4]) JB. f. 1888, S. 1710.

kühlung mit Benzoylchlorid behandelt liefert diese Phenylglycerinsäure, ein *Dibenzoat*, welches bei 85° schmilzt, während der Dibenzoylester von Anschütz und Kinnicut bei 109° schmilzt und auch andere Löslichkeitsverhältnisse zeigt. Folgende Salze wurden untersucht: *Zinksalz*, $(C_9H_9O_4)_2Zn + 4H_2O$, *Cadmiumsalz*, $(C_9H_9O_4)_2Cd + 4H_2O$, und *Kupfersalz*, $(C_9H_9O_4)_2Cu + H_2O$. Nach der Lipp'schen Darstellungsmethode erhält man neben der bei 141° schmelzenden Säure reichlich bei 120 bis 121° schmelzende Phenylglycerinsäure, welche letztere von Lipp übersehen war. Wie Verfasser gezeigt haben, läfst sich die Säure vom Schmelzp. 120 bis 121° leicht spalten, sowohl mittelst der Strychninsalze als durch Pilze. Das Strychninsalz der rechtsdrehenden Säure ist krystallisirt und schwer löslich, das andere glasig. Die beiden Säuren schmelzen bei 166 bis 167° und zeigen die specifische Drehung $[\alpha]_D = +31{,}08$ und $-30{,}23$. In ihren krystallographischen Beziehungen entsprechen sie den activen Weinsäuren. Die bei Pilzvegetation erhaltene optisch active Lösung dreht nach links. Die bei 141° schmelzende Säure liefs sich dagegen nicht spalten. In Uebereinstimmung mit der angenommenen Isomericart können die Säuren in einander übergeführt werden. Wird die bei 141° schmelzende Säure bei 150° benzoylirt, so entsteht beim Verseifen mit alkoholischem Kali glatt die niedriger schmelzende Säure. Andererseits läfst sich der Benzoylester dieser Säure durch Verseifen mit starker wässeriger Natronlauge zum gröfsten Theile in die höher schmelzende Säure überführen. Die Bildung, Eigenschaften und Verhalten der zwei Säuren entsprechen ganz den der Traubensäure und Mesoweinsäure, sowie der beiden Hydrobenzoine. Wenn die bei 141° schmelzende Säure der Mesoweinsäure entspricht, so läfst ihre Bildung durch Oxydation der Zimmtsäure auf eine malenoide Constitution bei dieser schliefsen.

Ht.

Das Verfahren von Geo. H. Weifs[1]) zur *Darstellung von Carbonyl-m-diamidosalicylsäure* beruht darauf, dafs die durch partielle Reduction der Dinitrosalicylsäure[2]) mit Schwefelammonium gewonnene Nitroamidosalicylsäure bei Gegenwart von Alkali mit Phosgen behandelt wird. Das aus dem Reactionsproduct mittelst Salzsäure ausgeschiedene Product schmilzt bei 263° und geht durch Reduction in eine in weifsen, bei 252° schmelzenden, in heifsem Wasser und Alkohol sehr wenig löslichen Nädelchen

---

[1]) Patentbl. **18**, 40; D. R.-P. Nr. 90206. — [2]) Beilstein, Handb. d. org. Chem., 3. Aufl., **2**, 1510.

krystallisirende Base über. Der Körper soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden. *Wt.*

K. Thaether. Quantitativer und qualitativer Nachweis des Santonins in den Blüthenköpfchen von Artemisia maritima[1]). — Die Mängel der zur quantitativen Isolirung des Santonins von Flückiger und Ehlinger[2]) ausgearbeiteten Methode und die des Verfahrens von Dragendorff[3]) werden dargelegt und folgendes neues Verfahren empfohlen: Die grob gepulverten Flores cinae werden 12 bis 18 Stunden im Soxlet mit Aether extrahirt. Durch Kochen des Extractes mit Kalkmilch und Filtriren wird das lösliche santoninsaure Calcium von den meist unverseift bleibenden Harzen nahezu getrennt, der Rest des Harzes und Farbstoffs wird durch Aufkochen des stark concentrirten Filtrats mit Aluminiumacetat entfernt. Hierauf wird zur Bindung der Essigsäure mit Magnesia vermischt und die bei 105° zu Staub getrocknete Masse mit wasserfreiem Aether abermals extrahirt. Der Aether hinterläfst beim Verdampfen blofs spurenweise verunreinigtes Santonin, das gewogen wird. Drei Sorten Flores cinae lieferten 2,26, 2,43, 2,78 Proc. Santonin. Verfasser bespricht auch das von Kippenberger[4]) herrührende, von H. Thoms[5]) jüngst auf die Bestimmung von Santonin ausgedehnte Verfahren und kommt zu dem Schlufs, dafs dasselbe zur Extraction schon gelösten Santonins gute Dienste leisten mag, aber zur Isolirung von ungelöstem Santonin (aus Speiseresten etc.) nicht verwendet werden kann, da Santonin in einer Lösung von Glycerin-Tannin fast unlöslich ist. Für den qualitativen Nachweis von Santonin empfiehlt Verfasser zwei bis drei Tropfen einer mittelst Alkohol erhaltenen Lösung in einer flachen Porcellanschale mit 2 ccm concentrirter Schwefelsäure zu versetzen, wobei keine Färbung auftreten darf, hierauf sechs Tropfen einer alkoholischen Furfurollösung zuzufügen und auf dem Wasserbade zu erwärmen. Es entsteht eine tief purpurrothe Färbung, die im Laufe zweistündigen Erwärmens über Carmoisinroth in Violett und Dunkelblau übergeht, bis endlich eine schwarze Fällung entsteht. Bei fast allen sonstigen Substanzen, die mit Furfurol und Schwefelsäure Färbungen liefern, ist diese nur vorübergehend. Langanhaltende liefern nur α- und β-Naphtol, Veratrin, Picrotoxin und Piperin. Diese können aber nicht mit der Färbung des Santonins verwechselt werden. (Die grüne,

[1]) Arch. Pharm. **235**, 401—413. — [2]) JB. f. 1886, S. 1826. — [3]) Qual. u. quant. Analyse von Pflanzen u. Pflanzentheilen 1882, S. 148. — [4]) Zeitschrift anal. Chem. **34**, 294—346. — [5]) JB. f. 1896, S. 2294.

blau werdende Färbung des Piperins ist nach Verfasser für dieses Alkaloid äufserst charakteristisch.) *Bl.*

Adam Jaworowsky. Eine neue Reaction auf Santonin[1]). — *Santonin* in concentrirter, erwärmter Schwefelsäure gelöst, giebt auf tropfenweisen Zusatz einer Auflösung von Cersulfat in Schwefelsäure eine kirschrothe Färbung; beim Verdünnen der abgekühlten Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich ein violetter Niederschlag ab. Schüttelt man diese verdünnte Flüssigkeit mit Carbolsäure, so färbt sich diese roth, schüttelt man mit Aether, so tritt Entfärbung ein, schüttelt man mit Amylalkohol, so färbt sich dieser braun, und wenn man nach Entfernung der wässerigen Flüssigkeit Phosphortrichlorid zusetzt, so nimmt der Amylalkohol eine violette Färbung an. *Ld.*

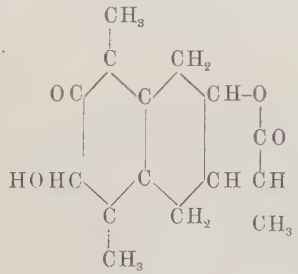
M. Jaffé. Ueber Oxysantonine und ihre Entstehung im Thierkörper nach Darreichung von Santonin[2]). — Grofse Hunde erhielten bei Fleischfütterung längere Zeit täglich 1 bis 2 g Santonin. Ihre Urine wurden eingedampft, mit Alkohol extrahirt, der alkoholische Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit Aether geschüttelt. Aus dem Aether wurde 5 bis 6 Proc. des verfütterten Santonins als *α-Oxysantonin*, $C_{15}H_{18}O_4$, gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln, die bei 286° schmelzen, ist optisch linksdrehend. Durch Kochen des α-Oxysantonins mit verdünnter Natronlauge entsteht die *α-Oxysantoninsäure*, welche schwächer als das Santonin, viel stärker aber als die Santoninsäure die Polarisationsebene nach links dreht. Das α-oxysantoninsaure Baryum, $(C_{15}H_{19}O_5)_2Ba$, wurde amorph erhalten. Mit verdünnten Alkalien wird das α-Oxysantonin nicht angegriffen, mit Barytwasser wird es zerstört. Es verhält sich gegen oxydirende Substanzen ganz ähnlich, wie das Santonin. Bei der Reduction mit Natriumamalgam giebt es ein Reductionsproduct, welchem wahrscheinlich folgende Formel zukommt: $C_{15}H_{20}O_4$. Aus dem Aetherextract des Kaninchenharns wurde ein zweites Santoninderivat, das β-Oxysantonin, $C_{15}H_{18}O_4$, erhalten. Es schmilzt bei 128 bis 131°. Beim Schmelzen verwandelt es sich in eine gelbe Substanz, die sich in verdünnter Natronlauge mit rother Farbe löst, die beim Ansäuern wieder in Gelb übergeht. Dieser gelbe Stoff ist dem bekannten gelben Farbstoff sehr ähnlich, welcher im Harn nach Santoningebrauch auftritt. — Das von E. Merck aus Artemisia maritima erhaltene

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. **36**, 559—560. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **22**, 538—555.

Artemisin besitzt die Zusammensetzung eines Oxysantonins, unterscheidet sich aber von dem letzteren durch seine Eigenschaften.

Wr.

D. Lo Monaco. Sulla formola di costituzione dell' ossisantonina[1]). — Das von Jaffé[2]) aus dem Harn von Hunden, die mit Santonin gefüttert waren, abgeschiedene *Oxysantonin* enthält noch die Lactongruppe des Santonins; Lo Monaco wollte nun die Rolle der beiden anderen Sauerstoffatome ermitteln. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das α-Oxysantonin erhielt er das Phenylhydrazon desselben von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_3 : N.NHC_6H_5$, ferner durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Oxysantonin das *Acetyl-α-oxysantonin*, $C_{15}H_{17}O_4.CO.CH_3$. Für das Oxysantonin wird folgende noch durch weitere Untersuchungen zu stützende Constitutionsformel aufgestellt:



Ld.

John Procházka[3]) wies darauf hin, dafs bei Einhaltung der richtigen Bedingungen Naphtalin sich mittelst Kaliumpermanganat fast quantitativ zu Phtalonsäure und diese zu *Phtalsäure* oxydiren läfst. Am besten gelingt die Oxydation des Naphtalins mittelst Kaliumpermanganat beim Siedepunkte des Wassers, und so lange man davon absieht, alles Naphtalin zu oxydiren, erhält man durch die folgende Oxydation der gebildeten Phtalonsäure in saurer Lösung mit Mangansuperoxyd ausgezeichnete Ausbeuten an Phtalsäure. Das überschüssige Naphtalin ist leicht zu trennen. Wie weit die Oxydation des Naphtalins sich führen läfst, ist jedenfalls von der Wirksamkeit der Rührvorrichtung abhängig, welche für eine möglichst feine Vertheilung des geschmolzenen Naphtalins in dem siedenden Wasser zu sorgen hat.

Wt.

Das der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigs-

---

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, II, 87—95. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Ber. **30**, 3108.

hafen a. Rh.[1]) patentirte Verfahren zur *Darstellung von Phtalsäure und Sulfophtalsäuren aus Naphtalin oder Naphtalinderivaten* beruht darauf, dafs beim Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure auf ca. 200° ein Zerfall des Naphtalinmoleküls stattfindet und die Schwefelsäure dann oxydirend wirkt, wodurch *Phtalsäure* und *Sulfophtalsäuren* neben schwefliger Säure, Kohlensäure und Wasser entstehen. Dem Naphtalin analog verhalten sich auch seine Derivate (Naphtalinsulfosäuren, α- und β-Naphtol, α- und β-Naphtylamin, Nitronaphtalin und deren Sulfosäuren). Schliefslich kann man auch unter Zusatz einer Metallverbindung arbeiten. Soll Phtalsäure in vorwiegender Menge erhalten werden, so wird empfohlen, das in dieser Richtung am günstigsten wirkende Quecksilbersulfat, oder auch Quecksilber selbst, oder auch durch Schwefelsäure zerlegbare Quecksilberverbindungen bei der Reduction hinzuzugeben und die Temperatur bis über 300° bezw. bis zum völligen Abdestilliren der Schwefelsäure zu steigern. ... *Wt.*

R. Meyer und A. Jugilewitsch[2]) stellten einige *Ester der Phtalsäure und der Tetrachlorphtalsäure* dar, und wurden dabei die mittelst der Silbersalze einerseits und mittelst der Chloride andererseits dargestellten neutralen Ester als durchaus in allen Fällen völlig identisch gefunden. Sie erhielten den *neutralen phtalsauren Benzyläther*, $C_6H_4(COOCH_2C_6H_5)_2$, einmal durch Einwirkung von Benzyljodid auf phtalsaures Silber und ferner durch Behandeln von Phtalylchlorid mit Natriumbenzylat in farblosen, dicken, bei 42 bis 43° schmelzenden, in den meisten üblichen Lösungsmitteln leicht, in Weingeist schwieriger, in Ligroin und Petroleumbenzin sehr wenig, in Wasser nicht merkbar löslichen Prismen. Bei Anwendung des Benzyljodids in feuchtem Zustande erhält man neben dem neutralen auch den *sauren phtalsauren Benzyläther*, $C_6H_4(-COOH, -COOCH_2C_6H_5)$, in hübschen, bei 102 bis 104° schmelzenden, in Alkohol weit leichter, wie der neutrale Ester, löslichen Prismen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird sowohl der neutrale als auch der saure Ester zu Phtalsäure und Benzylalkohol verseift. Der in analoger Weise aus p-Nitrobenzylchlorid und phtalsaurem Silber und aus p-Nitrobenzylalkohol und Phtalylchlorid gewonnene *neutrale phtalsaure p-Nitrobenzyläther*, $C_6H_4[COOCH_2C_6H_4(NO_2)]_2$, krystallisirt aus Benzol in langen, bei 154 bis 155° schmelzenden, in heifsem Ligroin, Eisessig, Benzol und Amylalkohol ziemlich leicht, in Alkohol sehr

[1]) Patentbl. **18**, 205; D. R.-P. Nr. 91202. — [2]) Ber. **30**, 780.

schwer löslichen Nadeln. Der *neutrale phtalsaure Cetyläther*, $C_6H_4(COOC_{16}H_{33})_2$, einmal aus phtalsaurem Silber und Cetyljodid, und ferner aus Phtalylchlorid und Natriumcetylat dargestellt, bildet feine, in Aceton, Essigäther und Methylalkohol leicht lösliche, bei 42 bis 43° schmelzende Nädelchen. Der aus tetrachlorphtalsaurem Silber und Benzyljodid und ebenso aus dem nach den Angaben von Graebe[1]) dargestellten Tetrachlorphtalylchlorid und Natriumbenzylat erhaltene neutrale *tetrachlorphtalsaure Benzyläther*, $C_6Cl_4(COOCH_2C_6H_5)_2$, stellt, aus Holzgeist krystallisirt, lange, farblose, bei 92 bis 93° schmelzende Nadeln dar. Bei der Einwirkung von freiem Benzylalkohol neben dem Natriumbenzylat auf das Tetrachlorphtalylchlorid entsteht neben dem neutralen auch der bei 130 bis 131° schmelzende *saure tetrachlorphtalsaure Benzyläther*, $C_6Cl_4(-COOH, -COOCH_2C_6H_5)$. Aus tetrachlorphtalsaurem Silber und p-Nitrobenzyljodid und ferner auch aus Tetrachlorphtalylchlorid und Natrium-p-nitrobenzylat in Benzollösung wurde der *neutrale tetrachlorphtalsaure p-Nitrobenzyläther*, $C_6Cl_4[COOCH_2C_6H_4(NO_2)]_2$, in langen, bei 179 bis 180° schmelzenden Nadeln erhalten. Der endlich aus tetrachlorphtalsaurem Silber und Cetyljodid und ebenso aus Tetrachlorphtalylchlorid und Natriumcetylat gewonnene *neutrale tetrachlorphtalsaure* Cetyläther, $C_6Cl_4(COOC_{16}H_{33})_2$, krystallisirt aus Methylalkohol in Blättchen vom Schmelzp. 49 bis 50°. *Wt.*

M. Rogow. Ueber einige Anilide der Phtalsäure[2]). — Einige noch nicht beschriebene Anilide der Phtalsäure wurden dargestellt, indem Phtalylchlorid in die alkoholische, stark gekühlte Lösung der Basen eingtröpfelt wurde. Die Menge der Base wurde so gewählt, dafs die bei der Reaction sich entwickelnde Salzsäure gebunden werden konnte. *Phtalanilid*, $C_6H_4 . C_2O_2 . (NHC_6H_5)_2$, schmilzt bei 231° unter Zersetzung, ist sehr schwer löslich in Chloroform und Aether, ebenso in Alkohol, Benzol und Aethylacetat in der Kälte. Aus der heifs gesättigten Lösung in den letztgenannten Medien scheidet es sich beim Erkalten in Flocken aus, die aus Nädelchen bestehen. Beim Kochen des Körpers mit Essigsäure entsteht Phtalanil. — *Phtalpseudocumidid*, $C_6H_4 . C_2O_2 . [NH . C_6H_2(CH_3)_3]_2$, schmilzt bei 227°, krystallisirt in Nädelchen, ist in Chloroform mäfsig, in Aether schwer löslich, ebenso in Alkohol, Benzol und Aethylacetat in der Kälte. *Dimethylphtalanilid*, $C_6H_4 . C_2O_2 . [N(CH_3)C_6H_5]_2$, schmilzt bei 177 bis 177,5°, bildet Nadeln, welche in Chloroform, Aether, Benzol, Aethylacetat

[1]) JB. f. 1887, S. 2025 ff. — [2]) Ber. 30, 1442—1443.

und heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwierig löslich sind. *Hr.*

M. Rogow. Ueber Phtalsäure- und Bernsteinsäureeugenolester[1]). — *Bernsteinsäure-Eugenolester*, $C_{24}H_{26}O_6$, entsteht beim Erwärmen von *Succinylchlorid* (11 g) und *Eugenol* (22 g) bei Wasserbadtemperatur; er schmilzt bei 89,5 bis 90° und krystallisirt aus heifsem Eisessig in Prismen. Beim Erwärmen mit Anilin geht der Ester in *Succinanilid*, bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in *Succinylphenylhydrazid* über. — *Phtalsäure-Eugenolester*[2]) läfst sich durch Erwärmen von *Phtalylchlorid* (10 g) mit Eugenol (16 g) erhalten. Er krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 98,5 bis 99°, wird durch Anilin in *Phtalanil* übergeführt, durch Phenylhydrazin dagegen nicht verändert. *Se.*

R. Nietzki u. Ed. Burckhardt. Ueber chinoide Derivate des Phenolphtaleïns[3]). — Phenolphtaleïn liefert bei der Behandlung mit Bromäthyl in alkalischer Lösung den farblosen lactoiden Diäthyläther[4]). Zur Darstellung eines chinoiden Aethers wurde zunächst der Carboxylester des Phenolphtalins[5]) nach folgendem Verfahren hergestellt. Phenolphtalin wurde in viel Alkohol gelöst, die Lösung dann unter Kühlung mit Salzsäure gesättigt und einige Tage der Ruhe überlassen. Hierauf wurde drei bis vier Stunden erwärmt, die Flüssigkeit etwas eingedampft und der Rückstand auf Eis gegossen. Die ausgeschiedene körnige Masse wurde mit Aether aufgenommen und die Lösung mit Sodalösung geschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Ester bildet farblose Blättchen, Schmelzp. 156 bis 158°, und ist in Alkali löslich, in Soda aber unlöslich. Die Versuche, diesen Ester durch Oxydation in den chinoiden Ester zu verwandeln, waren erfolglos[6]). Dagegen gelang diese Ueberführung sehr leicht bei dem bromirten Aether. Der *Tetrabromphenolphtalinäther* entsteht, wenn man Brom (Ueberschufs ist belanglos) zur Lösung des Phtalinesters in Eisessig hinzufügt; derselbe krystallisirt aus Eisessig in farblosen Nadeln, Schmelzp. 163°. Das *Diacetylderivat* schmilzt bei 231°. Dieser bromirte Aether löst sich in Alkali farblos auf, in dieser alkalischen Lösung tritt auf Zusatz von Ferricyankalium sofort tiefblaue Färbung ein. Einige Stunden nach Zusatz der berechneten Menge des Oxydationsmittels er-

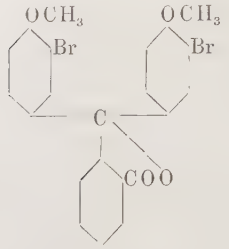
---

[1]) Ber. **30**, 1795. — [2]) Schon früher von Thoms, JB. f. 1891, S. 2560, dargestellt. — [3]) Ber. **30**, 175. — [4]) Ber. **28**, 3258; **29**, 158; Compt. rend. **120**, 296. — [5]) JB. f. 1892, S. 1540. — [6]) Ber. **28**, 3260.

starrt die Masse zu einem Brei von blauen Flocken, die das Kaliumsalz des *chinoiden Tetrabromphenolphtaleïnesters* darstellen. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser gefällt oder es krystallisirt nach Zusatz einer mäfsigen Menge Wasser in grün schillernden Nadeln aus. Die blaue Lösung des Salzes wird durch Säuren gelb gefärbt. Verdünnte Säuren verseifen aufserdem beim Kochen sehr leicht den Ester, wobei das Tetrabromphenolphtaleïn entsteht. Der freie Ester, der aus dem Kaliumsalz durch Essigsäure abgeschieden und der Reactionsflüssigkeit durch Ausschütteln mit Benzol entzogen wird, krystallisirt aus Benzol in gelben, benzolhaltigen Nadeln, die beim Trocknen unter Verwitterung eine dunkelrothe Farbe annehmen. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in dunkelrothen Prismen. Schmelzp. 210 bis 215°. Der Ester vermag Wolle und Seide rein blau zu färben. Aus dem Silbersalz, das aus dem Kaliumsalz mit Hülfe von Silbernitrat gewonnen wurde, entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl der *Diäthyläther*, der aus Ligroin in schwefelgelben Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 150 bis 151°, und in Wasser und Alkali unlöslich ist. Beim Kochen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure wird der Diäthyläther partiell verseift und in den *Monoäthyläther* übergeführt, farblose Nadeln, Schmelzp. 237°, die sich in Alkali ohne Färbung lösen. Verfasser sehen diesen Aether als den lactoiden Hydroxyläther an, weil er verschieden ist von dem isomeren Carboxyläther und weil die alkalische Lösung farblos ist. Für diese Annahme spricht ferner die Leichtigkeit, mit der aus dem Aether eine *Acetylverbindung* entsteht. Schmelzp. 110 bis 111°. Das Tetrabromphenolphtaleïn liefert bei der Behandlung mit Alkali und Bromäthyl keine der genannten Verbindungen, sondern einen farblosen *Diäthyläther*, Schmelzp. 175°, den die Verfasser als *lactoiden* Diäthyläther ansehen. Den Schlufs der Mittheilung bildet eine theoretische Betrachtung über die erlangten Ergebnisse. *Kb.*

Ernesto Grande. Ueber den Dibromdimethyläther des Phenolphtaleïns[1]). — Verfasser hat den früher[2]) durch Einwirkung von Brom auf den lactoiden Dimethyläther des Phenolphtaleïns erhaltenen Dibromäther synthetisch dargestellt durch Condensation von o-Bromanisol und Phtalylchlorid mittelst Aluminiumchlorid. Es ist damit der Beweis erbracht für die folgende Constitution des Dibromäthers:

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 67. — [2]) JB. f. 1896, S. 1320.



Der Aether schmilzt bei 160 bis 161°. 100 Thle. Benzol lösen bei 17° 16,4 bis 17,2 Thle. der Verbindung. Bei der Behandlung des Aethers mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine bei 220 bis 230° in gelben Nadeln sublimirende Substanz, die noch Brom enthält und die Eigenschaft eines Oxyanthrachinons besitzt. Durch die Einwirkung von Jodwasserstoff, $D = 1{,}68$, auf den Dibromäther wurde eine Substanz erhalten, die sich in Alkalien mit derselben Farbe löst wie Phenolphtaleïn und von den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen wird. Es stellt ein krystallinisches Pulver dar, das sich in H_2O und Alkohol farblos löst, Schmelzp. 90 bis 100°. Die Lösung der Substanz in warmer, 10 proc. Sodalösung giebt beim Abkühlen einen Niederschlag, der ein Natriumsalz zu sein scheint. Nach den Analysenresultaten, die weder für das Bibromphtaleïn, $C_{20}H_{12}Br_2O_4$, noch für den Monoäther, $C_{21}H_{14}Br_2O_4$, stimmen, vermuthet Verfasser in der Substanz eine Mischung zweier Verbindungen. *Kb.*

Frédéric Reverdin. Ueber einen gelben Farbstoff, welcher vom Dinitrofluoresceïn abstammt[1]). — Durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf Nitroderivate des Fluoresceïns hat Verfasser gelbe Farbstoffe erhalten. Dieselben enthalten wahrscheinlich an Stelle des Sauerstoffs im Fluoresceïn eine Imidgruppe. Einerseits wurden verwendet Ammoniak, Monoäthylamin, Anilin, p-Toluidin, andererseits Dinitrofluoresceïn, das aus 1-2-3-Nitrophtalsäure und Resorcin entstehende Nitrofluoresceïn und ferner die Nitroderivate des Dichlor- und Tetrachlorfluoresceïns. Zur Darstellung des Farbstoffs wurden in einem durch Eiswasser gekühlten Gefäfse 100 g Dinitrofluoresceïn mit 100 g Wasser gemischt und hierauf unter Umrühren 75 ccm 21 proc. Ammoniak hinzugefügt. Es tritt sofort klare Lösung ein und die Temperatur steigt auf 35 bis 40°. Nach einigen Stunden erstarrt die Mischung zu einer festen Masse, die, zunächst mit 125 ccm Salzlösung behandelt, dann abgesaugt wird. Der Rückstand ist das

[1]) Ber. **30**, 332; Bull. soc. chim. [3] **17**, 416; Arch. ph. nat. [4] **3**, 382.

Ammonsalz des Farbstoffs. Das Salz wird zunächst zur Reinigung mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure nach dem Waschen und Trocknen einige Stunden mit Aceton digerirt. Nach dem Abfiltriren des letzteren wird die Säure getrocknet und dann in das in Wasser leicht lösliche Natronsalz verwandelt. Ausbeute 70 g des Natronsalzes. In den Mutterlaugen bleibt ein orangerother Farbstoff zurück, der durch Bromiren in einen rothen, scharlachartigen Farbstoff übergeht. Das Natronsalz des Dinitrofluoresceïngelbs bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, gelbrothe Blättchen; die freie Säure gelbe Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die siedende alkoholische Lösung der Säure entsteht ein krystallisirbarer, gelber Aether, dessen Natriumsalz ebenfalls gut krystallisirt. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade gelb. Die Färbungen sind im Gegensatz zu denen des Dinitrofluoresceïns lichtbeständiger. Bei den anderen Nitroderivaten des Fluoresceïns verläuft die Reaction in ähnlicher Weise und unter Bildung ähnlicher Producte. Wird das Ammoniak indessen durch Anilin ersetzt, so mufs die Reaction durch Erwärmen auf 120° unterstützt werden. Auch das Tetranitrofluoresceïn [1]) wurde in den Kreis der Untersuchung hineingezogen. Dasselbe reagirt jedoch mit Ammoniak nicht unter den bei Dinitrofluoresceïn angegebenen Bedingungen, dagegen entsteht daraus mit Kalihydrat ein gelber, sehr lichtempfindlicher Farbstoff. *Kb.*

G. P. Monnet u. Chartier. Verbesserungen an der Fabrikation von Farbstoffen (Anisoline). La Société Chimique des Usines du Rhône. Engl. Pat. Nr. 21198 [2]). — Dieses Verfahren bezweckt die Darstellung von alkylirten Rhodaminen durch Umwandlung der letzteren in ihre Säurechloride, die nun mit Alkoholen unter Bildung von Aethern oder Estern reagiren. Zu diesem Zweck werden die Rhodaminsalze in indifferenten Flüssigkeiten suspendirt und mit einer äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid versetzt. Nach der heftigen Reaction wird noch einige Zeit am Kühler gekocht und dann das Phosphorchlorid durch Destillation entfernt. Die Rhodaminchloride bleiben als harzige, braunrothe Masse mit grünlichem Reflex zurück. Ein reineres Product wird erhalten, wenn die Reaction in der Kälte vor sich geht und das Product mit Toluol gefällt wird. Zur Ueberführung in ein Anisolin wird das gepulverte Product mit absolutem Alkohol gekocht, bis es gelöst ist. Nach dem Abdestilliren des Alkohols

[1]) Ann. Chem. **183**, 33. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 795.

kann das zurückbleibende krystallinische Product zwecks Reinigung durch Lösen in salzsäurehaltigem Wasser in das Chlorhydrat übergeführt und letzteres mit Salz gefällt werden. *Kb.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Anisolinsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 94398[1]). — Die Ester der Di- und Trialkylrhodamine (Anisoline) lassen sich mit Hülfe von anhydridhaltiger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Sulfosäuren verwandeln, die mit ähnlichen Färbeeigenschaften ausgestattet sind wie die Rhodaminsulfosäuren. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Rhodamindialkylamiden. D. R.-P. Nr. 94237[2]). — Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Tetraalkylrhodamin entsteht ein Product, das bei der Behandlung mit aliphatischen secundären Basen in werthvolle Farbstoffe vom Charakter der Rhodaminester übergeht. Die Farbstoffe sind als Amide aufzufassen. Dieselben lösen sich in Wasser mit violettrother Farbe und rother Fluorescenz. Kohlensaure Alkalien lösen die Farbstoffe unverändert, während freie Alkalien in der Wärme eine Spaltung in das Amin und das Rhodamin herbeiführen. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Rhodamindialkylamiden. D. R.-P. Nr. 94854[3]). — Dialkylrhodamine lassen sich in derselben Weise wie Tetraalkylrhodamine durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid und weiter mit Dialkylaminen in werthvolle Farbstoffe vom Charakter der Rhodaminester überführen. Dieselben sind als Dialkylamide aufzufassen. *Kb.*

Chemische Fabrik Bindschedler, Basel. Darstellung neuer Farbstoffe aus der Gruppe der Phtaleïne. Franz. Pat. Nr. 266985[4]). — Die Dialkylamidooxybenzoësäuren, sowie deren Alkyläther lassen sich mit aromatischen Basen oder Phenolen unter Mitwirkung von Phosphoroxychlorid oder Schwefelsäure zu Farbstoffen condensiren, die sowohl die animalische wie die vegetabilische Faser gelb bis roth färben. Als Basen können verwendet werden: Aniline, o- und p-Toluidin, Xylidin, Anisidin, Naphtylamin, Phenylmethylpyrazolon, Antipyrin etc., als Phenole p-Amido-o-kresol, o-Amido-p-kresol, Resorcin. *Kb.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffs aus Diresorcin und

---

[1]) Patentbl. **18**, 836. — [2]) Daselbst, S. 801. — [3]) Daselbst, S. 865; Zusatz zu D. R.-P. Nr. 94237; vgl. Patentbl. **18**, 801 und vorstehendes Ref. — [4]) Chemikerzeit. **21**, 944.

Phtalsäureanhydrid. D. R.-P. Nr. 90341 [1]). — Es werden Phtalsäureanhydrid und Diresorcin. Schmelzp. 219°, bei Gegenwart eines Condensationsmittels auf 160° erhitzt. Das Natriumsalz des Farbstoffs löst sich leicht in heifsem Wasser, färbt Wolle in essigsaurem Bade in feurig blaurothen Tönen an und giebt mit Chromsalzen Lacke. *Kb.*

Paul Fritsch. Verfahren zur Darstellung von Rhodaminsulfosäuren der m-Alkyloxyphtalsäuren. D. R.-P. Nr. 91604 [2]). — Die aus den Alkyloxyphtalsäuren hergestellten Alkyloxyphtalsäuretetraalkylrhodamine werden sulfirt. Die Producte färben Wolle in saurem Bade etwas stärker an, als die Rhodamine. Dagegen sind sie zum Färben tannirter Baumwolle nicht verwendbar. *Kb.*

P. Fritsch [3]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Condensationsproducte des Chlorals mit den alkylirten m-Oxy- und s-Dioxybenzoësäureestern und eine Synthese von Mono- und Dialkyloxyphtalsäuren.* Die bei den Versuchen zur Verwendung kommenden m-Alkyloxy- und s-Dialkyloxybenzoësäureäther wurden in der Weise dargestellt, dafs die in bekannter Weise erhaltenen Ester der m-Oxy- und s-Dioxybenzoësäure mit der berechneten Menge Methyljodid bezw. Aethylbromid, sowie mit der berechneten Menge einer titrirten (etwa 20 Proc. Aetzkali enthaltenden) äthylalkoholischen Kalilösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht, der nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasser versetzte Rückstand mit Aether aufgenommen und das nach dem Verdunsten der mit Wasser und Natronlauge gewaschenen ätherischen Lösung hinterbleibende Oel im luftverdünnten Raume fractionirt destillirt wurde. Die so gewonnenen Ester zeigen unter 50 mm Druck folgende Siedepunkte und die Schmelzpunkte: der *m-Methoxybenzoësäure-Aethyläther* siedet bei 163°; der *m-Aethoxybenzoësäure-Aethyläther* siedet bei 172 bis 173°; der *s-Dimethoxybenzoësäure-Aethyläther* siedet bei 199 bis 200° und schmilzt bei 26 bis 27°; der *s-Diäthoxybenzoësäure-Aethyläther* siedet bei 212° und schmilzt bei 19 bis 20°. Die Condensation dieser Ester mit Chloralhydrat geschah in der Weise, dafs zu dem Gemisch der äquivalenten Mengen von Ester und Chloralhydrat Schwefelsäure (etwa das fünffache Gewicht vom angewandten Ester) und zwar zur Condensation der monosubstituirten Ester concentrirte und zur Condensation der disubstituirten Ester eine durch Mischen von 90 Gew.-Thln. concentrirter Schwefelsäure mit

[1]) Patentbl. **18**, 105. — [2]) Daselbst, S. 289. — [3]) Ann. Chem. **296**, 344.

10 Gew.-Thln. Wasser erhaltene Schwefelsäure, ohne zu kühlen, hinzugefügt wurde. Die auf solche Weise entstehenden substituirten Trichlormethylphtalide krystallisiren aus Aether in schönen, glasglänzenden Prismen, lassen sich ferner auch aus Methylalkohol und Chloroform krystallisiren, und das so gewonnene *5-Methoxytrichlormethylphtalid* schmilzt bei 135°, das *5-Aethoxytrichlormethylphtalid* bei 118°, das *3-5-Dimethoxytrichlormethylphtalid* bei 125° und endlich das *3-5-Diäthoxytrichlormethylphtalid* bei 113°. Beim Erhitzen mit wässerigen Alkalilösungen gehen diese Trichlormethylphtalide in die entsprechenden Phtalidcarbonsäuren über, welche in Benzol nicht, in kaltem Wasser schwer, in Aether, Chloroform und Benzol mäfsig, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich sind und aus verdünntem Alkohol und Benzol in farblosen Nadeln oder Blättchen krystallisiren. Die durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säuren dargestellten Methyläther bilden, aus Methylalkohol oder Benzin krystallisirt, farlose Nadeln. Die so erhaltene *5-Methoxyphtalidcarbonsäure* schmilzt bei 169 bis 170°, ihr *Methyläther* bei 95°; die *5-Aethoxyphtalidcarbonsäure* schmilzt bei 128°, ihr *Methyläther* bei 79 bis 80°; die *3-5-Dimethoxyphtalidcarbonsäure* schmilzt bei 183°, ihr *Methyläther* bei 142 bis 143°; die *3-5-Diäthoxyphtalidcarbonsäure* schmilzt bei 172 bis 173°, ihr *Methyläther* bei 108°. Durch Erhitzen auf 180 bis 185° gehen diese Phtalidcarbonsäuren in die entsprechenden substituirten Phtalide über, von denen die monoalkyloxysubstituirten aus alkoholischer Lösung in farblosen, die dialkyloxysubstituirten in schwach gelbgefärbten Nadeln krystallisiren. Die monosubstituirten Phtalide sind in heifsem Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Benzol schwer löslich; die disubstituirten sind auch in heifsem Wasser schwer und nur in Alkohol leichter löslich. Die Benzollösung des 3-5-Diäthoxyphtalids zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz. Das auf diese Weise dargestellte *5-Methoxyphtalid* schmilzt bei 120°, das *5-Aethoxyphtalid* bei 87°, das *3-5-Dimethoxyphtalid* bei 166 bis 167° und das *3-5-Diäthoxyphtalid* bei 179°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung werden die substituirten Phtalide in die entsprechend substituirten Phtalsäuren umgewandelt, welche aus verdünntem Alkohol in Form zugespitzter, farbloser Prismen krystallisiren und durch Kochen mit Phosphortrichlorid in die Anhydride übergeführt werden, die in Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Benzin schwer löslich, aus Benzin in dünnen Prismen bezw. als sandige Pulver abgeschieden werden. Die so erhaltene *5-Methoxyphtalsäure* schmilzt bei 164°, ihr An-

hydrid bei 97°; das *Anhydrid der 5-Aethoxynaphtalsäure* schmilzt bei 118°; die *3-5-Dimethoxyphtalsäure* schmilzt bei 158° und ihr *Anhydrid* bei 147°; und die *Diäthoxyphtalsäure* schmilzt bei 182° und ihr *Anhydrid* bei 130°. Beim Schmelzen der Monoalkyloxyphtalsäuren oder ihrer Anhydride mit m-Dialkylamidophenolen entstehen Rhodamine, welche die thierische Faser in fast derselben Nüance färben, wie die gewöhnlichen Rhodamine. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure werden diese alkyloxylsubstituirten Rhodamine in Monosulfosäuren übergeführt, welche in Wasser sehr wenig löslich sind und die thierische Faser in ähnlichen Nüancen wie die Rhodamine, aber bedeutend stärker färben. Die substituirten Phtalidcarbonsäuren mittelst Kaliumpermanganats zu substituirten Phtalonsäuren und diese wieder mit Hülfe von Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Phtalsäuren zu oxydiren, gelang nicht. Dagegen wurde die *5-Methoxyphtalonsäure* durch Oxydation von 5-Methoxyphtalidcarbonsäure in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat bei 60° in Gestalt eines in Wasser leicht, in den organischen Lösungsmitteln wenig löslichen Krystallpulvers erhalten. Das durch Neutralisiren der wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat gewonnene *Baryumsalz*, $(CH_3O)C_6H_3(-COO-, -CO-COO-)Ba \cdot 2H_2O$, krystallisirt in durchsichtigen Nadeln. Das *Condensationsproduct der 5-Methoxyphtalonsäure mit Phenylhydrazin*, $C_{18}H_{12}N_2O_4$, durch Behandeln der aus dem Baryumsalz erhaltenen wässerigen Lösung der Säure mit Phenylhydrazinacetat dargestellt, bildet gelblich gefärbte, bei 223° schmelzende Nädelchen. Das *Condensationsproduct* endlich *der 5-Methoxyphtalonsäure mit m-Dimethylamidophenol*, $C_{18}H_{17}NO_6$, wird durch Eintragen der aus dem Baryumsalz dargestellten Säure (1 g) mit m-Dimethylamidophenol (1,5 g) unter Kühlung in concentrirte Schwefelsäure (10 g) in farblosen, an der Luft sich aber bald violett färbenden, bei 180° schmelzenden Nädelchen erhalten. *Wt.*

W. H. Bentley u. W. H. Perkin jun.[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Xylylsäure, p-Xylylsäure und Methylterephtalsäure, sowie über die Darstellung von Methylterephtalsäure und Methylisophtalsäure.* Zur Darstellung der Xylylsäuren verfuhren sie folgendermafsen: Pseudocumol (250 g) wurde 18 Stunden lang am Rückflufskühler mit verdünnter Salpetersäure (700 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 mit $2^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt) gekocht, die erkaltete Flüssigkeit stark verdünnt, der halbfeste Nieder-

[1]) Chem. Soc. J. 71, 157.

schlag in Soda gelöst, das zurückbleibende unangegriffene Pseudocumol und die gebildeten Nitroverbindungen mittelst Aethers entfernt und die alkalische Flüssigkeit in der Hitze mit Salzsäure zersetzt. Das hierbei ausfallende Säuregemisch wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung esterificirt und das Gemisch der Methylester unter 40 mm Druck der fractionirten Destillation unterworfen. Die hierbei erhaltene, zwischen 140 und 155° siedende Fraction enthielt die Methyläther der Xylylsäure und p-Xylylsäure und die zwischen 180 und 200° siedende Fraction die Methyläther der Methylterephtalsäure und Methylisophtalsäure. Behufs Trennung der beiden Xylylsäuren wurde das Gemisch der Methyläther mit alkoholischem Kali verseift, das nach dem Ansäuern mit Salzsäure ausfallende Säuregemisch zur Reinigung aus Essigsäure umkrystallisirt, in Soda gelöst und durch Zusatz von Chlorcalcium zu der heifsen Lösung in die Calciumsalze übergeführt. Beim Erkalten krystallisirte das schwer lösliche Calciumsalz der p-Xylylsäure aus. Durch Zersetzen der Mutterlauge mit Salzsäure und Umkrystallisiren der hierbei ausfallenden Säure aus Essigsäure wurde die Xylylsäure erhalten. Die so gewonnene *Xylylsäure*, $C_6H_3(-\overset{[1]}{C}H_3, -\overset{[3]}{C}H_3, -\overset{[4]}{C}OOH)$, bildet lange, schöne, prismatische, bei 126° schmelzende Nadeln; die *p-Xylylsäure*, $C_6H_3(-\overset{[1]}{C}H_3, -\overset{[2]}{C}H_3, \overset{[4]}{C}OOH)$, krystallisirt in kurzen, bei 163° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduction der p-Xylylsäure mit Natrium und Isoamylalkohol erhält man ein Gemisch von Tetra- und Hexahydro-p-xylylsäure, welche derart getrennt werden, dafs entweder das Säuregemisch in die Anilide übergeführt wird und diese durch fractionirte Krystallisation getrennt werden, oder dafs das Säuregemisch mit Kaliumpermanganat behandelt wird, wodurch die Tetrahydro-p-xylylsäure oxydirt wird, während die Hexahydro-p-xylylsäure unangegriffen bleibt. Die *Tetrahydro-p-xylylsäure*, $C_9H_{14}O_2$, bildet bei 83° schmelzende, in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure leicht, in Petroläther schwer lösliche Prismen und siedet unter einem Druck von 40 mm zwischen 160 und 170°. Das *Anilid* ist ölig, nur ein geringer Theil desselben wurde in Krystallen vom Schmelzp. 140 bis 145° erhalten. Beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung verwandelt die Tetrahydro-p-xylylsäure sich in *Dibromhexahydro-p-xylylsäure*, $C_9H_{14}Br_2O_2$, welche farblose, bei 124° schmelzende Tafeln bildet und sich unter Zersetzung in fast allen organischen Lösungsmitteln löst. Die *Hexahydro-p-xylyl-*

säure, $C_6H_9(CH_3)_2COOH$, durch 12stündiges Erhitzen ihres Anilids im geschlossenen Rohre mit einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Essigsäure auf 150° dargestellt, ist ein selbst bei sehr niedriger Temperatur nicht fest werdendes Oel. Das *Chlorid*, $C_6H_9(CH_3)_2COCl$, durch Erwärmen der Säure (4 g) mit Phosphortrichlorid (2 g) gewonnen, stellt eine unangenehm riechende, unter 25 mm Druck bei 110° siedende Flüssigkeit dar. Der durch Behandeln des Chlorids mit Alkohol erhaltene *Aethyläther*, $C_6H_9(CH_3)_2COOC_2H_5$, ist ein unangenehm riechendes Oel, welches unter 758 mm Druck bei 224° siedet und leichter als Wasser ist. Das *Anilid*, $C_6H_9(CH_3)_2CONHC_6H_5$, durch Einwirkung von Anilin auf das Chlorid in ätherischer Lösung dargestellt, bildet bei 115° schmelzende, in Alkohol und Benzol ziemlich, in kaltem Petroläther schwer lösliche Prismen. *Monobromhexahydro-p-xylylsäure-Aethyläther*, $C_6H_8Br(CH_3)_2COOC_2H_5$, durch Bromiren der Hexahydro-p-xylylsäure mit Phosphorpentabromid und Brom und Eintragen des Bromirungsproductes in absolutem Alkohol gewonnen, stellt ein schweres, unter 55 mm Druck ohne Zersetzung siedendes Oel dar. Beim Verseifen des Esters mit Pottasche erhält man ein Säuregemisch, aus welchem eine zwischen 135 und 140° schmelzende Säure abgeschieden werden konnte, deren Analyse auf eine *Dihydro-p-xylylsäure*, $C_9H_{12}O_2$, stimmende Zahlen gab. Beim Erhitzen des Esters mit Diäthylanilin entsteht *Tetrahydro-p-xylylsäure-Aethyläther*, $C_6H_7(CH_3)_2COOC_2H_5$, welcher ein farbloses, angenehm riechendes, unter 60 mm Druck bei 155° siedendes Oel darstellt und beim Verseifen mit Pottasche nicht Tetrahydro-p-xylylsäure, sondern die zwischen 135 bis 140° schmelzende Dihydro-p-xylylsäure, $C_9H_{12}O_2$, liefert. Bei der Reduction der Xylylsäure mit Natrium und Isoamylalkohol erhält man Tetra- und Hexahydroxylylsäure, welche in derselben Weise wie die Reductionsproducte der p-Xylylsäure getrennt werden. Die *Tetrahydroxylylsäure*, $C_6H_7(CH_3)_2COOH$, krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 103° und ist in Alkohol, Benzol, Essigsäure und heifsem Petroläther leicht, in kaltem Petroläther schwer löslich. Ein Bromderivat der Säure zu gewinnen, gelang nicht. Die *Hexahydroxylylsäure*, $C_6H_9(CH_3)_2COOH$, krystallisirt aus Petroläther vom Siedep. 100 bis 120° in dicken, bei 76 bis 78° schmelzenden, in Benzol, Alkohol, Essigsäure und heifsem Petroläther leicht, in kaltem Petroläther schwer löslichen Tafeln und siedet bei 250 bis 255°. Das *Chlorid*, $C_6H_9(CH_3)_2COCl$, siedet unter 40 mm Druck zwischen 130 und 140°. Das durch Behandeln des Chlorids in ätherischer Lösung mit Anilin dargestellte *Anilid*,

$C_6H_2(CH_3)_2CONHC_6H_5$, bildet bei 180° schmelzende, in Alkohol und Benzol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht, in Petroläther fast nicht lösliche Nadeln. Der in gleicher Weise wie der isomere Monobromhexahydro-p-xylylsäure-Aethyläther erhaltene *Monobromhexahydroxylylsäure-Aethyläther*, $C_8H_{14}BrCOOC_2H_5$, siedet im nicht völlig reinen Zustande unter 40 mm Druck bei 160 bis 170° und geht beim Erhitzen mit Diäthylanilin in den ein angenehm riechendes, unter 752 mm Druck bei 228° siedendes Oel darstellenden *Tetrahydroxylylsäure-Aethyläther*, $C_5H_{13}COOC_2H_5$, über, welcher beim Verseifen mit Pottasche eine nicht näher untersuchte, bei 98 bis 110° schmelzende Säure liefert. — Das bei der Oxydation des Pseudocumols, wie oben erwähnt, neben dem Methylestergemisch der Xylylsäuren erhaltene Methylestergemisch der Methylisophtalsäure und Methylterephtalsäure wird behufs Trennung der beiden Säuren der fractionirten Krystallisation unterworfen und dabei ein bei 73 bis 74° und ein bei 58 bis 60° schmelzender Antheil erhalten. Die bei 73 bis 74° schmelzende Krystallisation stellt reinen Methylterephtalsäure-Metyläther dar, während der bei 58 bis 60° schmelzende Antheil ein Gemisch dieses Esters mit dem Methylisophtalsäure-Methyläther ist. Zur Trennung der beiden Säuren wird das Estergemisch mit alkoholischem Kali verseift, das so erhaltene Säuregemisch in Soda gelöst und mit 3 proc. Natriumamalgam behandelt, wobei die Methylisophtalsäure unverändert bleibt, während die Methylterephtalsäure zu Tetrahydromethylterephtalsäure reducirt wird, die in Wasser leicht löslich ist, während die Methylisophtalsäure darin schwer löslich ist. Die so erhaltene *Methylisophtalsäure*, $C_6H_3(-CH_3, -COOH, -COOH)$, [1] [2] [4] bildet ein weifses, anscheinend amorphes, bei 320 bis 330° schmelzendes, in den meisten organischen Lösungsmitteln und kaltem Wasser nicht, dagegen in heifsem Wasser lösliches Pulver. Der *Methyläther* krystallisirt in prismatischen, bei 80° schmelzenden, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht, dagegen in Aethyl- und Methylalkohol in der Kälte schwer, in der Wärme aber leicht löslichen Nadeln. Die Methylisophtalsäure wird auch bei der Oxydation der Isoxylylsäure erhalten. Zur Darstellung der Isoxylylsäure wurde nach den Angaben von Claus und Wollner[1]) p-Xylol (20 g) durch Erwärmen mit Acetylchlorid (25 g), Schwefelkohlenstoff (60 g) und feingepulvertem Aluminiumchlorid (26 g) in das zwischen 220 und 230° siedende *p-Xylolmethylketon*, $(CH_3)_2C_6H_3COCH_3$, übergeführt und dieses p-Xylolmethylketon (7 g) durch

[1]) JB. f. 1885, S. 1644 f.

zweistündiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 mit 3 Vol. Wasser verdünnt), in die bei 132° schmelzende *Isoxylylsäure*, $C_6H_3(-CH_3, -CH_3, -COOH)$, [1] [2] [4] umgewandelt. Dieselbe geht beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat in Sodalösung in Methylisophtalsäure über. Die neben der Methylisophtalsäure gewonnene *Methylterephtalsäure*, $C_6H_3(CH_3, -COOH, -COOH)$, [1] [2] [5] wird auch durch Oxydation der Xylylsäure und p-Xylylsäure in Sodalösung mit Kaliumpermanganat erhalten. Sie bildet ein anscheinend amorphes, bei 325 bis 330° schmelzendes Pulver, ähnelt in ihren Eigenschaften sehr der Methylisophtalsäure und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln fast nicht löslich. Der *Methyläther* schmilzt bei 73 bis 74° und ist in Benzol, Essigäther, Petroläther und heifsem Alkohol sehr leicht, dagegen in kaltem Methyl- und Aethylalkohol verhältnifsmäfsig wenig löslich. Durch Natriumamalgam wird die Methylterephtalsäure zu *Tetrahydromethylterephtalsäure*, $(CH_3)C_6H_7(COOH)_2$, reducirt, welche ebenfalls amorph zu sein scheint, bei 240 bis 245° schmilzt und sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löst. Der *Methyläther*, $(CH_3)C_6H_7(COOCH_3)_2$, durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff dargestellt, bildet ein unter 90 mm Druck bei 165 bis 170° siedendes Oel von nur schwachem Geruch. *Wt.*

Hans Stobbe. Ueber die Condensationen γ-disubstituirter Itaconsäureester mit Aldehyden und Ketonen[1]). — Wie Verfasser früher[2]) gefunden hat, condensirt sich Bernsteinsäure(ester) mit Ketonen zu γ-disubstituirten Itaconsäuren von der allgemeinen Formel:

$$\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!>\!C:C.CO_2H$$
$$\qquad\quad |$$
$$\qquad CH_2.CO_2H \quad .$$

Wie nun erwiesen wird, können die Ester dieser Säuren mit der noch vorhandenen Methylengruppe mit Aldehyden und Ketonen in Reaction treten. Aus Diphenylitaconsäureester und Benzaldehyd entsteht in Gegenwart von Natriumäthylat *α-Benzyliden-γ-diphenylitaconsäure*:

$$(C_6H_5)_2C:C.CO_2H$$
$$C_6H_5.CH:C.CO_2H \quad .$$

Die in heifsem Wasser schwer lösliche, in Benzol und Aether leicht lösliche Säure schmilzt bei ca. 207°. Aus Methylphenyl-

[1]) Ber. **30**, 94—97. — [2]) Ann. Chem. **282**, 280.

itaconsäureester und Benzil bildet sich in gleicher Weise *α-Desylen-γ-methylphenylitaconsäure*:

$$(C_6H_5)(CH_3)C:C.CO_2H$$
$$(C_6H_5)(C_6H_5.CO)C:C.CO_2H$$

die gelb gefärbt ist und bei 227 bis 230° schmilzt. Bei Bereitung des Piperidinsalzes dieser Säure traten Erscheinungen auf, welche auf die Existenz zweier geometrisch isomeren Formen der Säure deuten. Aus γ-Methylphenylitaconsäureester und Aceton resultirt die *α-Isopropylen-γ-methylitaconsäure*:

$$(C_6H_5)(CH_3)C:C.CO_2H$$
$$(CH_3)_2C:C.CO_2H$$

Sie schmilzt bei 223°. *Ht.*

Säuren mit mehr als 4 At. Sauerstoff.

Carl Boettinger. Ueber das Verhalten der Acetylgallussäure und des Acetyltannins gegen Jodquecksilberchlorid [1]). — Wie Verfasser in einer früheren Abhandlung [2]) gezeigt hat, sind die Jodzahlen des Tannins kleiner als die der Gallussäure. Nunmehr werden die acetylirten Säuren untersucht, dieselben werden aber kaum angegriffen. Hieraus schliefst Verfasser, dafs die Jodzahlen der Gallussäure und des Tannins nicht durch doppelte Bindungen, sondern durch die freien Hydroxylgruppen bedingt sind. Die früher gefundenen Jodzahlen des Tannins (1 Mol. hat 5 Hydroxyle) und der Gallussäure (2 Mol. haben 6 Hydroxyle) sind hiermit in Uebereinstimmung, doch müfste Pentaacetyltannin unter der Annahme, dafs bei der Anhydrisirung eine Carboxylgruppe erhalten geblieben ist, sauren Charakter haben, was nicht der Fall ist. *Bl.*

W. Schmitz-Dumont. Versuche über den Ersatz des Hautpulvers bei Bestimmung der Gerbstoffe [3]). — Trotz aller Vorsicht erhält man aus bester Blöfse oft Producte, welche wegen zu hoher Substanzabgabe an Wasser, wegen zu horniger oder zu leimiger Beschaffenheit für zuverlässige Analysen unbrauchbar sind. Versuche, Gerbstoffe aus wässerigen Lösungen durch Gelatine zu entfernen, welche mit Alaun- oder Chromsäurelösung gehärtet war, fielen ungünstig aus. Die Formalingelatine des Handels ist nicht verwendbar, weil sie beträchtliche Mengen Trioxymethylen enthält,

---

[1]) Chemikerzeit. **21**, 57. — [2]) JB. f. 1896, S. 2287. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 209—212.

welche erst durch lange Behandlung mit heifsem Wasser entfernt werden müssen, da sie sonst durch Eingehen in die Gerbstofflösung bedeutende Fehler verursachen. Gute Resultate wurden mit folgendem Material erzielt: Dickes, wolliges, keine wasserlöslichen Substanzen haltendes Filtrirpapier wurde mit heifser 10proc. Gelatinelösung gründlich durchtränkt, auf Glasstäben horizontal gelagert, an der Luft getrocknet, hierauf 24 Stunden in 2proc. Formalinlösung belassen und bei 95° getrocknet. Die Papierbogen zeigten nun eine hornige, an Celluloid erinnernde Beschaffenheit. In Streifen zerschnitten wurden sie auf einer Glockenmühle gemahlen; das Pulver wurde nochmals 24 Stunden mit 2proc. Formalinlösung behandelt, gut von der Flüssigkeit abgepreſst und bei 100° getrocknet, bis eine Probe von 50 g binnen 30 Minuten nicht mehr als 0,05 g an Gewicht verlor. Zur Entfernung von zurückgehaltenem Trioxymethylen wurde das Präparat in einem Koch'schen Extractionsapparat mit heifsem Wasser ausgezogen, bis 100 ccm ablaufenden Wassers mit alkalischer Resorcinlösung keine Reaction auf Formaldehyd mehr gaben. Hierauf wurde gut abgepreſst und auf dem Wasserbade getrocknet, bis das Pulver sich völlig trocken anfühlte. *Hf.*

John H. Yocum. Die Bestimmung von Tannin mittelst Hautpulver[1]). — Um Tannin nach der bekannten Methode durch Fällen mit Hautpulver genau bestimmen zu können, mufs das Hautpulver, bevor man es zur Tanninlösung fügt, gewaschen werden. Man kann dann das feuchte Hautpulver, unter Berücksichtigung seines Feuchtigkeitsgehaltes, verwenden. Wendet man mechanische Schüttelvorrichtungen an, so erfolgt der Vorgang rasch und ehe sich lösliche Haut bilden kann. Das Filtrat mufs man auf lösliche Hautsubstanz mit Tanninlösung prüfen und auf Tannin mit einer Lösung von 5 g Gelatine in 100 ccm Wasser, die mit 40 ccm 90proc. Alkohol versetzt und filtrirt ist. Man verwendet zweckmäfsig immer dieselbe Menge Hautpulver, und wenn derselbe Gerbstoff von zwei verschiedenen Chemikern geprüft werden soll, ist es rathsam, dafs beide dasselbe Hautpulver verwenden. *Tr.*

Die *Darstellung* der *Tribenzoylgallussäure* nach dem der Chemischen Fabrik Landshoff und Meyer in Grünau bei Berlin[2]) patentirten Verfahren geschieht in der Weise, dafs eine alkalische Gallussäurelösung mit Benzoylchlorid geschüttelt und das dabei entstehende Product nach dem Auskochen mit Wasser

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **19**, 419—420. — [2]) Patentbl. **18**, 625, D. R.-P. Nr. 93942.

durch Krystallisation gereinigt wird. Die so gewonnene *Tribenzoylgallussäure* ist in Wasser nicht, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht, in heifsem Benzol mäfsig löslich, farb-, geruch- und geschmacklos, beim Aufbewahren absolut beständig und zeigt ebenfalls gegen alle Substanzen, mit denen es bei innerlicher Darreichung im Munde, in der Speiseröhre und im Magen zusammentrifft, absolute Beständigkeit. Es passirt also alle diese Theile des Körpers unzersetzt. Dagegen tritt eine äufserst leichte und vollständige Spaltung im Darme ein, unter Freiwerden von Gallussäure, welche dann in prägnanter Weise ihre specifischen Eigenschaften als Adstringens geltend macht. *Wt.*

Das den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.[1]) in Elberfeld patentirte Verfahren zur Darstellung einer *alkalilöslichen Benzoylverbindung des Gallussäureanhydrids* ist im Allgemeinen dasjenige des Hauptpatentes Nr. 78879[2]). Mit Vortheil werden hier die Benzoylhaloide verwendet, welche man in berechneter Menge auf das Tannin in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Alkalien einwirken läfst. Im trockenen Zustande stellt das *Benzoyltannin* ein graues, in kalter Sodalösung, Alkohol und Eisessig unverändert lösliches und aus diesen Lösungen durch Säure bezw. Wasser wieder ausfällbares Pulver dar; es besitzt in erhöhtem Mafse antiseptische Eigenschaften. *Wt.*

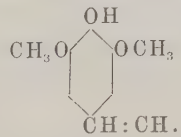
Oscar Doebner. Verfahren zur Darstellung eines Condensationsproductes aus Salicylsäure und Gallussäure. D. R.-P. Nr. 94281[3]). — Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf molekulare Mengen Salicylsäure und Gallussäure entsteht ein Condensationsproduct von der Formel $C_{14}H_{10}O_7$, das *Salitannol*. Es ist ein weifses, amorphes Pulver, das in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, bezw. kaum löslich ist, aus seiner Lösung in Aetzalkalien durch Säuren gefällt wird und gegen 210° unter Zersetzung schmilzt. Die Verbindung vereinigt die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure mit denen der Gallussäure. *Se.*

E. Merck. Verfahren zur Darstellung eines Condensationsproductes aus Tannin und Formaldehyd. D. R.-P. Nr. 93593[4]). — *Gerbstoffe* und *Formaldehyd* condensiren sich beim Erhitzen unter Druck zu sogenannten „Tannoformen", leichten, weifsröthlichen, in Wasser unlöslichen Pulvern, deren Lösungen in concentrirter Schwefelsäure charakteristische Farbenreactionen geben. *Se.*

[1]) Patentbl. **18**, 395, D. R.-P. Nr. 92420. — [2]) Patentbl. **16**, 98. — [3]) Daselbst **18**, 750. — [4]) Daselbst, S. 608.

Hugo Schiff[1]) hat seine Untersuchung[2]) über die *Digallussäure* fortgesetzt. Er fand, dafs die Digallussäure fünf Acetylgruppen aufnimmt und dafs auch die so gewonnene Pentaacetyldigallussäure noch rechtsdrehend ist. Einige Metalle geben mit der Digallussäure basische Salze; so erhält man z. B. das Kupfersalz, $Cu_3(C_{14}H_4O_9)$, das Kupferammoniaksalz, $(Cu_2NH_4)_2C_{14}H_4O_9 . H_2O$, das Bleisalz, $Pb_3(C_{14}H_4O_9)$, und das Quecksilberammoniaksalz, $(N_2H_6Hg)_3C_{14}H_4O_9$. Während Gallussäure beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° Rufigallol (Hexaoxyanthrachinon) liefert, giebt Digallussäure unter den gleichen Verhältnissen nur eine geringe Menge Rufigallol, und wenn man die Temperatur zuerst nur auf 60° und später auf 70 bis 80° steigert, erhält man als Product eine braune Verbindung, welche anscheinend auch Chinonnatur besitzt, aber vom Rufigallol völlig verschieden ist. Beim Behandeln mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin liefert die Digallussäure kein Hydrazon. Schliefslich wies Schiff noch darauf hin, dafs es ihm nicht gelungen ist, Digallussäure gemäfs den Angaben von B. Hunt[3]) durch Einwirkung von Bromprotocatechusäure auf gallussaures Kalium zu erhalten. *Wt.*

J. Gadamer[4]). Ueber Sinapinsäure[5]). — Die *Sinapinsäure* ist einbasisch und zweiatomig; es wurde ihr *Aethylester*, $C_{11}H_{11}O_4 . O . C_2H_5 + H_2O$, und die *Acetylsinapinsäure* dargestellt. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff wurde ermittelt, dafs die Sinapinsäure zwei Methoxylgruppen enthält; sie ist demnach keine Butylengallussäure, wie seither angenommen wurde[5]). Sinapinsäure, mit Natriummethylat und Jodmethyl erhitzt, lieferte den *Methylsinapinsäuremethylester*, aus dem durch Verseifen die *Methylsinapinsäure*, $C_{12}H_{14}O_5$, erhalten wurde. Bei der Oxydation der Methylsinapinsäure mit Permanganat entsteht *Trimethylgallussäure*. Bei der Oxydation der Acetylsinapinsäure mit Permanganat und Verseifen des Oxydationsproductes mit Barythydrat wurde *Syringasäure* erhalten. Bei der Oxydation der Sinapinsäure mit Chromsäure entsteht *Dioxychinondimethyläther*. Dem Syringin liegt ein Alkohol zu Grunde, dessen correspondirende Säure die Sinapinsäure ist; dieser kommt folgende Constitutionsformel zu:



Ld.

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 90. — [2]) Daselbst **25**, II, 437. — [3]) JB. f. 1885, S. 1552. — [4]) Ber. **30**, 2330—2334. — [5]) Vgl. JB. f. 1884, S. 1285.

J. Gadamer[1]) wies im Verfolg seiner Untersuchung[2]) über die *Sinapinsäure* nach, dafs dieselbe bei der Oxydation in die von G. Koerner[3]) beschriebene Syringasäure (die einzige bekannte Dimethylgallussäure) übergeht und dafs demgemäfs bei der Sinapinsäure die Stellung der Methoxylgruppen zu der Hydroxylgruppe dieselbe sein mufs, wie bei der Syringasäure, d. h. eine symmetrische, wonach die Hydroxylgruppe zur Seitenkette CH =CH–COOH die Parastellung einnehmen mufs, was durch die directe Ueberführung der Sinapinsäure in den Dioxychinondimethyläther bewiesen wird. Zieht man nun noch in Betracht, dafs die Syringasäure nicht als solche in der Natur vorkommt, sondern durch Oxydation aus dem Syringin, dem Glycosid aus Syringa vulgaris entsteht, letzteres sich aber von dem aromatischen Alkohol Syringenin durch Ersatz von Wasserstoff in dem paraständigen Hydroxyl durch das Radical des Traubenzuckers ableitet, so folgt daraus die interessante Thatsache, dafs die Sinapinsäure die dem Syringenin entsprechende Säure ist. *Wt.*

Huppart[4]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Alkaptonsäuren*. Er wies in der rohen Alkaptonsäure das Vorhandensein von *Homogentisinsäure* und von *Uroleucinsäure* nach und verglich die Oxydationsproducte der beiden Säuren, welche vorher methylirt waren, mit einander. Die Oxydationsproducte aus beiden Alkaptonsäuren bildeten entweder lange, dünne, farb- und geruchlose, seideglänzende, spröde Nadeln, oder kurze, dicke Krystalle, welche bei 116° schmolzen und sich in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösten. Die methylirte Uroleucinsäure giebt demnach dasselbe Oxydationsproduct, wie die methylirte Homogentisinsäure, und da letztere Säure nach Wolkow und Baumann[5]) zwei Hydroxyle im Benzolkern enthält, so ist die Annahme gerechtfertigt, dafs auch die Uroleucinsäure nur zwei Hydroxyle im Benzolkern enthält. Sie ist also als eine *Dioxyphenylmilchsäure* aufzufassen und mit Rücksicht auf den Ursprung der Homogentisinsäure aus dem Tyrosin käme ihr die Constitutionsformel $C_6H_3(OH)_2CH_2CH(OH)COOH$ zu. Bezüglich der weiteren Eigenschaften des Oxydationsproductes der beiden methylirten Alkaptonsäuren wurde noch nachgewiesen, dafs dasselbe mit Eisenchlorid keine Färbung giebt und in ammoniakalischer Lösung Silbernitrat auch in der Wärme nicht reducirt.

---

[1]) Arch. Pharm. **235**, 570. — [2]) Daselbst, S. 102—114. — [3]) JB. f. 1888, S. 2326 ff. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. **23**, 412. — [5]) JB. f. 1891, S. 2309 f.

Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes scheidet auf Zusatz von Silbernitrat einen feinflockigen, amorphen, lichtbeständigen Niederschlag ab. *Wt.*

H. Metzner[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über den auch von Schott[2]) schon beschriebenen *Phenacetylmalonsäure-Aethyläther*, welchen er durch Einwirkung von Phenacetylchlorid auf Natriumalonsäure-Aethyläther darstellte. Das Phenacetylchlorid wurde nach den Angaben von Anschütz und Berns[3]) derart dargestellt, dafs er die Lösung von Phenylessigsäure in Chloroform auf das Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung auftropfen liefs, darauf erwärmte, bis die Salzsäure entwichen und endlich das Chloroform aus dem Wasserbade abdestillirte. Zur Darstellung des *Phenacetylmalonsäure-Aethyläthers*, $C_6H_5CH_2COCH(COOC_2H_5)_2$, wurde nach dem Verfahren von Claisen[4]) zuerst Malonsäure-Aethyläther (69,50 g) (2 Mol.) in wasserfreiem Aether gelöst, mit 10 g Natrium (2 Mol.) in die Natriumverbindung übergeführt und unter Eiskühlung 33,6 g Phenacetylchlorid (1 Mol.) hinzutropfen gelassen. Es wurde dann immer die Hälfte des vorher angewandten Natriums und Phenacetylchlorids hinzugesetzt, zuletzt 0,6 g Natrium und 2,1 g Phenacetylchlorid. Das Product wurde mit Wasser versetzt, nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Aether extrahirt und der *Phenacetylmalonsäure-Aethyläther* so nach dem Verdunsten des Aethers als gelbliches, in Wasser unlösliches, mit Alkohol und Aether mischbares Oel gewonnen. Derselbe giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die Ketonreaction, wird durch Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 in Benzylmethylketon übergeführt und durch alkoholisches Kali in Phenylessigsäure und Malonsäureäthyläther, durch concentrirtes Ammoniak in Phenylacetamid und Malonamid gespalten. In analoger Weise wirkt auch Anilin unter Bildung des Anilids der Phenylessigsäure. Durch einstündiges Erwämen auf dem Wasserbade mit Hydroxylaminchlorhydrat (1,5 g), Soda (0,5 g) und 60proc. Alkohol (20 ccm) wird der Ester (5 g) in ein Isoxazolon, den *Benzylisoxazoloncarbonsäure-Aethyläther*, $C_{13}H_{13}NO_4$, übergeführt, welcher in weifsen, in Wasser, Alkohol, Aether, heifsem Benzol und Chloroform löslichen, bei 124° erweichenden und bei 143° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Mit Eisenchlorid giebt das Isoxazolon in alkoholischer Lösung eine blutrothe Färbung. Fehling'sche Lösung reducirt es selbst in

[1]) Ann. Chem. **298**, 374. — [2]) JB. f. 1896, S. 1694. — [3]) JB. f. 1887, S. 2017 f.; siehe auch L. Vanino und E. Thiele, JB. f. 1896, S. 674. — [4]) Claisen, JB. f. 1893, S. 730; Ann. Chem. **291**, 54 ff.

der Wärme nicht. Seine Lösung in Ammoniak giebt mit Schwermetallsalzlösungen Niederschläge. Das *Silbersalz*, $C_{13}H_{12}NO_4Ag$, ist ein weifser Niederschlag; die *Anilinverbindung*, $C_{19}H_{20}O_4N_2$, schmilzt unter Zersetzung gegen 160°. Aufser den schon von Schott (l. c.) beschriebenen Producten der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Phenacetylmalonsäure-Aethyläther erhielt Metzner noch durch Erhitzen desselben (5 g) in Eisessiglösung (40 ccm) mit Phenylhydrazin (2 g) das *1-Phenyl-3-benzyl-5-pyrazolon*, $C_{16}H_{14}ON_2$, in grauweifsen, bei 131 bis 134° schmelzenden, in Alkohol, wasserhaltigem, Aether und Essigsäure löslichen, in Petroläther unlöslichen Tafeln. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Phenacetylmalonsäure-Aethyläther zu *1-3-Dioxynaphtalin-2-carbonsäure-Aethyläther (Naphtoresorcincarbonsäure-Aethyläther)*, $C_{13}H_{12}O_4$, condensirt, welcher aus wässerigem Alkohol oder aus Eisessig in gelblich gefärbten, bei 83 bis 84° schmelzenden, in Wasser fast nicht, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und heifsem Petroläther leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Derselbe giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, welche auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid in Braun umschlägt. Beim halbstündigen Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht er in das feine, weifse, bei 64° schmelzende Nädelchen bildende *Diacetat*, $C_2H_5OCOC_{10}H_5(OCOCH_3)_2$, über, welches in Alkali unlöslich ist und mit Eisenchlorid keine Färbung mehr giebt. Ammoniak substituirt bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° in der Hauptsache das eine Hydroxyl des Esters, die Menge der sich daneben noch bildenden Diaminverbindung ist nur äufserst gering. Beim Erhitzen des Esters mit Anilin erhält man ein *Monanilid*, $C_{19}H_{17}O_3N$, in grau gefärbten, rhombischen, gegen 185° schmelzenden, in Weingeist und Aether leicht, in Chloroform und Essigsäure schwerer löslichen Tafeln. Beim Behandeln mit Brom in Eisessiglösung nimmt der Ester 2 At. Brom auf unter Bildung eines in gelben, bei 159 bis 160° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körpers, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wird, doch konnte nicht entschieden werden, ob diese 2 At. Brom addirt oder für Wasserstoff eingetreten waren. Bei der Reduction mit Zinkstaub lieferte der Ester Naphtalin. Durch Erwärmen mit Baryt in concentrirter wässeriger Lösung auf etwa 80° unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff wird der Ester verseift und aus dem gebildeten Baryumsalz durch Salzsäure die freie *1-3-Dioxynaphtalin-2-carbonsäure*, $C_{11}H_8O_4$, abgeschieden, welche in baumartig verzweigten, gelblichen, gegen 145° unter Kohlensäure-

abspaltung schmelzenden Nadelbüscheln krystallisirt und sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid blau färbt. Die Lösung der Säure in Ammoniak giebt mit Baryum-, Calcium-, Blei-, Cadmium- und Silbersalzlösungen Niederschläge. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Säure unter Kohlensäureabspaltung in das bräunlich gefärbte, glänzende, nach vorherigem Sintern gegen 125° schmelzende Blättchen bildende *1-3-Dioxynaphtalin (Naphtoresorcin)*, $C_{10}H_8O_2$, welches sich in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löst, mit Ausnahme von Benzol und Toluol, in denen es schwerer, und von Ligroin, worin es unlöslich ist. Mit Phtalsäureanhydrid unter Zusatz von Phosphorpentoxyd erhitzt, liefert es Naphtofluoresceïn. Es ist identisch mit dem von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) aus β-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure und auch mit dem von Friedländer u. Rüdt[2]) aus der 1-3-Amidonaphtol-4-sulfosäure gewonnenen Naphtoresorcin. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade geht es in ein *Diacetylderivat*, $C_{10}H_6(OCOCH_3)_2$, über, welches aus Essigsäure in Nadeln krystallisirt, bei 55° schmilzt, in Soda nicht löslich ist und mit Eisenchlorid keine Reaction mehr giebt. *Wt.*

C. Paal und F. Härtel. Ueber einige Derivate des Diacet- und Dibenzoylbernsteinsäureesters[3]). — Die Untersuchung wurde vorgenommen, um aus den Diacet- und Dibenzoylbernsteinsäureestern durch Einwirkung von Säurechloriden auf deren Natriumverbindungen Tetraketonsäureester zu erhalten. Die Reaction verlief aber in anderer Weise. Die Umsetzung zwischen Natriumdiacetbernsteinsäureester und Benzoylchlorid fand nach folgender Gleichung statt:

$$\begin{array}{l} CH_3.C(ONa):C.CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_3.C(ONa):C.CO_2C_2H_5 \end{array} + 2\,C_6H_5.COCl = 2\,NaCl + \begin{array}{l} CH_3.C(O.COC_6H_5):C.CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\

der That erhält man aber bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung Benzoësäure und bei Anwendung von Natriumäthylat Aethylbenzoat. Concentrirte Schwefelsäure spaltet den Ester in *Carbopyrotritarsäureester* und *Benzoësäureanhydrid:*

$$\begin{matrix} CH_3.C(O.COC_6H_5):C.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3.C(O.COC_6H_5):C.CO_2C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3.C{=}C.CO_2C_2H_5 \\ O< \quad | \\ CH_3.C{=}C.CO_2C_2H_5 \end{matrix} + (C_6H_5.CO)_2O.$$

In ähnlicher Weise giebt alkoholisches Ammoniak *α_1-α-Dimethylpyrroldicarbonsäureester*[1]) und *Benzamid* und Phenylhydrazin *Bisphenylmethylpyrazolon*[1]) und *Benzoylphenylhydrazin*. Durch Umsetzung zwischen Natriumdibenzoylbernsteinsäureester und Acetylchlorid wurde der *Bisphenylacetyloxyacrylsäureester*:

$$C_6H_5.C(O.COCH_3):C.CO_2C_2H_5$$
$$C_6H_5.C(O.COCH_3):C.CO_2C_2H_5,$$

welcher bei 106° schmilzt, und aus Natriumbenzoylbernsteinsäureester und Benzoylchlorid *Bisphenylbenzoyloxyacrylsäureester*:

$$C_6H_5.C(O.COC_6H_5):C.CO_2C_2H_5$$
$$C_6H_5.C(O.COC_6H_5):C.CO_2C_2H_5$$

vom Schmelzp. 204° erhalten. Weiter haben die Verfasser nach den Angaben von Just[2]) den Diacetfumarsäureester durch Einwirkung von Jod auf Natriumdiacetbernsteinsäureester dargestellt, um zu der entsprechenden freien Säure zu gelangen. Alle versuchten Verseifungsmittel bewirkten aber eine fast vollständige Verharzung. Bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Ester entstand eine bei 138° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{22}H_{22}N_4O_3$. — In ähnlicher Weise wurde, und zwar mit besserer Ausbeute, aus Dibenzoylbernsteinsäureester der *Dibenzoylfumarsäureester*:

$$C_6H_5.CO.C.CO_2C_2H_5$$
$$C_6H_5.CO.C.CO_2C_2H_5$$

erhalten. Er schmilzt bei 75° und wird durch alkoholisches Kali schon in der Kälte rasch verseift. Hierbei bildet sich aber nicht Dibenzoylfumarsäure, sondern *Dibenzoyläpfelsäure*:

$$C_6H_5,CO.CH.CO_2H$$
$$C_6H_5.CO.C(OH).CO_2H,$$

welche aus verdünntem Alkohol in feinen Nädelchen krystallisirt, die bei 157 bis 158° unter Gasentwickelung schmelzen. Die Ausbeute ist gering. *Ht.*

[1]) Ann. Chem. **293**, 70. — [2]) Ber. **28**, 2636.

Ad. Claus und Fr. Predari[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Azoopiansäure*, wobei sie darauf hinwiesen, dafs die zuerst von Prinz[2]) durch Reduction der Nitroopiansäure mit Zinnchlorür erhaltene und bis jetzt als Azoopiansäure bezeichnete Verbindung schon von Liebermann[3]) und Grüne[4]) mit Sicherheit als das innere Anhydrid der o-Amidohemipinsäure erkannt ist. Die Darstellung der wahren *Azoopiansäure*, $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$, gelang ihnen auf folgende Weise: Opiansäure wurde durch Lösen in möglichst wenig heifsem Eisessig und Nitriren mit dem gleichen Gewicht rauchender Salpetersäure in die farblose, glasglänzende, bei 166° schmelzende Nädelchen bildende Nitroopiansäure übergeführt, die so gewonnene Nitroopiansäure (5 g) in Eiswasser suspendirt, mit der berechneten Menge (4 At.) Natrium in Form von $2^1/_2$ proc. Amalgam bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur reducirt, die stark alkalische, vom Quecksilber abgegossene Lösung mit Eiswasser verdünnt und die gebildete Azoopiansäure mit verdünnter, kalter Salzsäure ausgefällt und aus heifsem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. So gewonnen, stellt die *Azoopiansäure* mikroskopische, gelbe, in siedendem Wasser schwer, in heifsem Alkohol und Eisessig leichter lösliche, unter Zersetzung bei 174° schmelzende Krystallnadeln dar. Sie löst sich in fixen Alkalien, Ammoniak, Barytwasser und Soda mit gelbrother Farbe und wird durch Mineralsäuren aus diesen Lösungen wieder ausgefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit sehr schön dunkelvioletter Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser aus dieser Lösung wieder unverändert aus. Beim Erhitzen mit schwefelsaurem Eisenoxydul erleidet die Azoopiansäure in schwach alkalischer Lösung eine Reduction, in ähnlicher Weise wird sie unter dem reducirenden Einflufs von Zinnchlorür und Salzsäure und von Zinkstaub und Ammoniak verändert. Von Salzen der Azoopiansäure wurden folgende dargestellt. Das *Natriumsalz*, $C_{20}H_{10}N_2O_{10}Na_2 . 3H_2O$, bildet nur kleine, undeutliche, in Wasser aufserordentlich leicht, in Alkohol mit röthlich gelber Farbe schwerer lösliche Kryställchen. Das *Kaliumsalz*, $C_{20}H_{16}N_2O_{10}K_2 . 6H_2O$, krystallisirt in orangegelben, in Wasser leicht löslichen Blättchen. Das *Baryumsalz* wurde in schönen, gelben, in Wasser sehr leicht löslichen Mikrokrystallen erhalten Das *Kupfersalz*, $C_{20}H_{16}N_2O_{10}Cu$, stellt ein dunkelgrünes, in Wasser ziemlich schwer, in Ammoniak mit grüner Farbe leicht lösliches Pulver dar. Das *Eisensalz* ist ein

[1]) J. pr. Chem. [2] **55**, 171. — [2]) JB. f. 1883, S. 1157. — [3]) JB. f. 1886, S. 1044 ff. — [4]) Daselbst, S. 1490 ff.

gelbrother, das *Silbersalz* ein gelber, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslicher, beim Erhitzen oder auch beim Stehen an der Luft sich zersetzender, das *Bleisalz*, $C_{20}H_{16}N_2O_{10}Pb$, ein gelber, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag. Das durch Behandeln von Azoopiansäure (1 Mol.) mit Phenylhydrazin (2 Mol.) nach der Gleichung: $C_{20}H_{18}N_2O_{10} + 2C_6H_8N_2 - 4H_2O = C_{32}H_{26}N_6O_6$ sich bildende *Azoopiansäurephenylhydrazid*, $C_{32}H_{26}N_6O_6$, wird in rothen, kleinen, bei 258° schmelzenden Kryställchen oder als gelbrothes Pulver erhalten. Es ist in Ammoniak und den fixen Alkalien unlöslich, dagegen in concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure mit tief rother Farbe löslich, aus welchen Lösungen es durch Wasser wieder ausgefällt wird. Das in derselben Weise nach der Gleichung: $C_{20}H_{18}N_2O_{10} + 2NH_3O - 4H_2O = C_{20}H_{16}N_4O_8$ durch Erhitzen von Azoopiansäure (1 Mol.) mit Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) in alkoholischer Lösung dargestellte *Azohemipinsäureimid*, $C_{20}H_{16}N_4O_8$, bildet ein schönes, gelbes, bei 250° unter Zersetzung schmelzendes Krystallpulver. Es wird anscheinend unverändert in geringer Menge von Ammoniak mit gelber Farbe gelöst, von fixen Alkalien jedoch unter Zersetzung mit rother Farbe aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön rother Farbe und wird durch Wasser aus der Lösung unverändert wieder ausgefällt. Die Lösung in Eisessig zeigt eine eigene Fluorescenz. Das durch Kochen der Azoopiansäure mit dem gleichen Gewicht entwässerten Natriumacetats und etwa dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid erhaltene *Azoopiananhydroacetat*, $C_{24}H_{22}N_2O_{12}$, erscheint in gelben, bei 210° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform etc. so gut wie nicht, in Eisessig leicht löslichen Kryställchen und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe, aus welcher Lösung es auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ausfällt. Von verdünnten Alkalien wird es nicht gelöst, beim Erhitzen mit concentrirten Alkalien in Azoopiansäure und Essigsäure gespalten. Beim Kochen der Azoopiansäure mit verdünnter Salpetersäure und ebenso beim Behandeln derselben in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure (1 Mol.) vom spec. Gew. 1,5 entsteht eine *Verbindung* von der Formel $C_{20}H_{15}N_3O_9$, welche ein schönes, rothes, in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol sehr wenig lösliches, bei 280° noch nicht schmelzendes Krystallpulver darstellt, sich in Ammoniak und verdünnten Alkalien in der Kälte schwerer, beim Erwärmen leichter mit gelbrother Farbe löst und von concentrirten Alkalien leicht gelöst wird, aus welchen Lösungen concentrirte Salzsäure

unter gleichzeitiger Entwickelung von salpetriger Säure einen orangegelben Niederschlag ausfällt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit prachtvoll blauer Farbe und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder unverändert ausgefällt. Beim Erhitzen endlich der Azoopiansäure mit concentrirter Salzsäure erhält man einen farblosen, krystallinischen, bei 300° noch nicht schmelzenden *Körper* von der empirischen Formel $C_{10}H_9NO_5$, welcher sich in verdünnten Alkalien leicht löst und durch Säuren aus diesen Lösungen wieder unverändert ausgefällt wird. *Wt.*

Rudolf Wegscheider[1]) hat seine Untersuchungen[2]) über die *Bildung von Estersäuren aus Säureanhydriden* fortgesetzt und gelangt dabei zu folgenden Resultaten: Der von ihm früher (l. c.) aufgestellte Satz, dafs die Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride überwiegend α-Estersäuren liefert, wird durch das Verhalten der *Hemimellithanhydrosäure*[3]) und des *Papaverinsäureanhydrids*[4]) gegen Methylalkohol bestätigt. Die Reaction wird durch Salzsäure und wahrscheinlich auch durch Natriummethylat katalytisch beschleunigt. Während bei der Einwirkung von Methylalkohol allein auf Hemipinsäureanhydrid nur ganz geringe Mengen von β-Estersäure gebildet werden, liefern Hemipinsäureanhydrid und Natriummethylat bei Gegenwart von Methylalkohol oder Benzol erhebliche Mengen der β-Estersäure neben der α-Estersäure, und nimmt die Bildung der β-Estersäure gegenüber der Bildung von α-Estersäure umsomehr zu, je mehr die Gegenwart von Alkohol und Wasser ausgeschlossen wird. Die β-Estersäuren sind ein normales, bei Vermeidung störender Nebenreactionen in erheblicher Menge auftretendes Product der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Säureanhydride. Ob das Gleiche von den α-Estersäuren gilt, bleibt unentschieden. Die *β-Hemipinmethylestersäure* wird durch Natriummethylat nicht in erheblichem Mafse in die α-Estersäure umgelagert. Die *α-Hemipinmethylestersäure* existirt in zwei physikalisch isomeren Modificationen. *Wt.*

Derselbe[5]) hat seine Untersuchung[6]) über die *Dimorphie der α-Hemipinmethylestersäure* fortgesetzt. Er fand, dafs von den beiden Modificationen der α-Hemipinmethylestersäure mit den Schmelzp. 121 bis 122° bezw. 138°, die letztere höher schmelzende

[1]) Monatsh. Chem. **18**, 418. — [2]) Daselbst **16**, 86. — [3]) Gräbe u. Leonhardt, JB. f. 1896, S. 1363. — [4]) Goldschmiedt u. Schranzhofer, JB. f. 1892, S. 2031; Goldschmiedt u. Kirpal, JB. f. 1896, S. 1774. — [5]) Monatsh. Chem. **18**, 589. — [6]) Vorstehendes Referat.

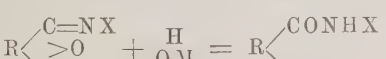
Form als die stabile (bei Zimmertemperatur) zu betrachten ist. Dieselbe krystallisirt aus Aether gewöhnlich in ziemlich gut ausgebildeten, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Krystallen und giebt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid die gleiche Reaction wie die bei 121 bis 122° schmelzende Säure[1]). Beide Modificationen zeigen aufser in dem gleichen Krystallwassergehalt ferner noch darin Uebereinstimmung, dafs die Krystallwasser enthaltenden Krystalle beider bei ungefähr 100° schmelzen. Dafs die bei 138° schmelzende Säure als die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form anzusprechen ist, geht daraus hervor, dafs die bei 121 bis 122° schmelzende Säure beim Verreiben mit etwas Säure vom Schmelzp. 138° in die höher schmelzende Modification übergeht. Dagegen scheint aber auch bei niedrigerer Temperatur die Umlagerung der hochschmelzenden Form in die niedrigschmelzende möglich zu sein, hier also ein Fall von Enantiotropie vorzuliegen. Die von Grosch ausgeführte krystallographische Untersuchung beider Formen ergab, dafs die Krystalle beider Formen unter sich im Allgemeinen übereinstimmen. Ein Einflufs der verschiedenen Schmelzpunkte auf die Krystallisation konnte aber mit Sicherheit nicht festgestellt werden. Hiernach sind jetzt von allen drei bisher dargestellten α-Hemipinestersäuren zwei Formen bekannt und dürften sich die β-Estersäuren ebenso verhalten. *Wt.*

Rud. Wegscheider[2]) hat seine Untersuchungen über *Esterbildung*[3]) fortgesetzt und den Einflufs starker Säuren (Schwefelsäure) auf die Esterbildung aus Säure (Hemipinsäure) und Alkohol (Methylalkohol) studirt. Aus seinen Versuchen ergeben sich insbesondere zwei für die Theorie der Esterbildung in Betracht kommende Thatsachen, namentlich 1. dafs bei kurzer Einwirkung eines Gemisches gleicher Volumina Methylalkohol und Schwefelsäure auf Hemipinsäure Hemipinsäureanhydrid entsteht, bei längerer Einwirkung in höherer Temperatur aber fast völlige Veresterung eintritt, welche Thatsache wohl als experimenteller Nachweis der Existenz von Zwischenreactionen bei Esterbildungsreactionen angesehen werden kann, und 2. dafs das Einwirkungsproduct von Methylalkohol allein auf Hemipinsäure (α-Hemipinmethylestersäure) von dem ersten Einwirkungsproducte des Methylalkohols auf die Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder wenig Schwefelsäure (β-Hemipinmethylestersäure) verschieden, dagegen

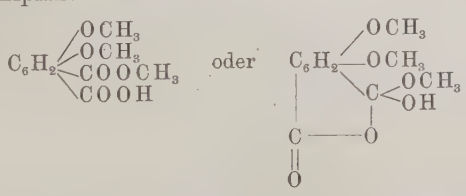
[1]) Monatsh. Chem. **16**, 93. — [2]) Monatsh. Chem. **18**, 629. — [3]) Daselbst **16**, 75—152; Ber. **28**, 1468.

mit dem aus Hemipinsäureanhydrid und Methylalkohol entstehenden Producte identisch ist. Hier liegt ein Fall vor, wo die „directe“ Esterbildung (aus Säure und Alkohol allein) und die „indirecte“ Esterbildung (bei Gegenwart starker Säuren) jedenfalls nicht nur durch die Geschwindigkeit, mit der sie verlaufen, verschieden sind, was mit der Annahme von H. Goldschmidt[1]), dafs zwischen der directen und der indirecten Esterbildung kein Unterschied bestehe, im Widerspruch steht. Doch darf aus dem Verhalten der Hemipinsäure nicht der Schlufs gezogen werden, dafs die directe und indirecte Esterbildung im Allgemeinen principiell verschieden sind. Die Verschiedenheit beider könnte man sich vielleicht durch die Annahme erklären, dafs die „directe“ Esterbildung durch Condensationsmittel nicht erheblich beschleunigt, vielleicht aber durch wasserentziehende Mittel befördert wird; sie wäre also der Esterbildung aus Salzen und Jodalkylen anzureihen und als eine Reaction anzusehen, bei der das stärkere Carboxyl unsymmetrischer zweibasischer Säuren zuerst esterificirt wird. Die „indirecte“ Esterbildung dagegen trittt nur bei Gegenwart von Condensationsmitteln in erheblichem Mafse ein. *Wt.*

P. H. van der Meulen. L'action des alcools sur les isoimides[2]). — Einige Isoimide, sowie deren Chlorhydrate werden durch Alkohole in die Ester von Amidsäuren verwandelt:



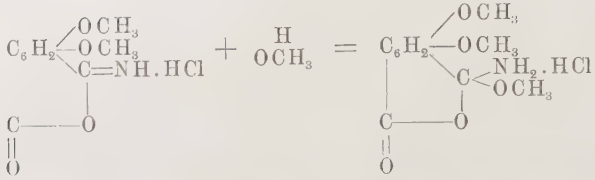
In manchen Fällen werden jedoch nicht die normalen, sondern die Isoester gebildet. Ein solcher Isoester entsteht z. B. bei dem Versuche, α-Hemipinaminsäureester darsustellen. Das Chlorhydrat desselben entwickelt mit Natriumnitrit Stickstoff und geht über in α-Monohemipinsäureester:



Dieser Reaction sowie der Basicität halber nimmt der Verfasser an, dafs die Isoester nach folgender Gleichung entstehen und nachfolgende Constitution haben:

---

[1]) JB. f. 1896, S. 132. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**, 323—348.



Behandelt man Phtalphenylisoimid mit absolutem Methylalkohol, so entsteht sowohl der normale als auch der Isoester. Letzterer bildet einerseits ein Chlorhydrat, andererseits auch ein Alkali- oder Silbersalz und kann daher nach einer der beiden Formeln zusammengesetzt sein:

Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung wird in den nachfolgenden Säuren die Carboxylgruppe esterificirt, die Cyangruppe dagegen in die $CONH_2$-Gruppe verwandelt: a) Cyanolauronsäure:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CN & (\alpha)\\ COOH & (\beta)\end{matrix};$$

b) 2-Cyano-3-4-dimethyloxy-1-benzoësäure; c) 1-Cyano-3-4-dimethyloxy-2-benzoësäure. Aus den Säuren a) und c) entstehen hierbei die normalen, aus der Säure b) dagegen der Isoester. Methylester der α-Campheraminsäure:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CONH_2 & (\alpha)\\ COOCH_3 & (\beta)\end{matrix};$$

Schmelzp. 152 bis 153°, löslich in Wasser; entsteht nicht durch directe Esterificirung von α-Campheraminsäure, sondern entweder durch die Einwirkung von Salzsäuregas auf die methylalkoholische Lösung von Cyanolauronsäure oder durch Einwirkung von absolutem Methylalkohol auf α-Campherisoimidchlorhydrat, nachfolgender Verdünnung mit Wasser und Uebersättigung mit verdünnter Natronlauge. — Der Methylester der α-Camphermethylaminsäure:

$$C_8H_4<\begin{matrix}CONHCH_3 & (\alpha)\\ COOCH_3 & (\beta)\end{matrix},$$

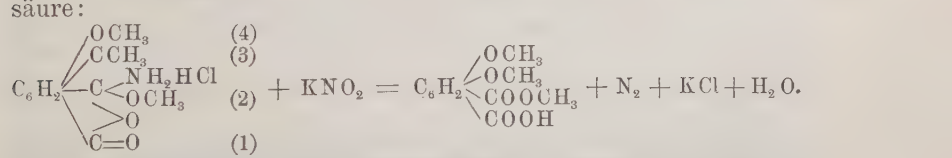
entsteht durch Behandeln von α-Camphermethylisoimid mit Methylalkohol; Schmelzp. 135 bis 136°, aus Benzol durch Petroläther gefällt. — Der Methylester der β-Campheraminsäure:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}COOCH_3 & (\alpha)\\ CONH_2 & (\beta)\end{matrix},$$

ist auf zwei Arten hergestellt, entweder durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von β-Campheraminsäure oder durch Behandeln der methylalkoholischen Lösung von β-Campherisoimidchlorhydrat mit verdünnter Natronlauge. Dieser Ester bildet aus Wasser Nadeln vom Schmelzp. 138 bis 142°. Der analog hergestellte Aethylester der β-Campheraminsäure krystallisirt aus Benzol in Nadeln, die bei 94° schmelzen und leicht löslich sind in Alkohol und Aether. Der Methylester der β-Camphermethylaminsäure:

$$C_8H_{14}{<}\begin{matrix}COOCH_3 & (\alpha)\\ CONHCH_3 & (\beta)\end{matrix},$$

wird aus methylalkoholischer Lösung der Camphermethylaminsäure durch Einleiten von Salzsäuregas erhalten; Schmelzp. 68°. — Die α-Hemipinaminsäure läfst sich nicht direct esterificiren. Löst man α-Hemipinisoimidchlorhydrat in Methylalkohol und versetzt die Lösung mit Aether, oder sättigt man 2-Cyano-3-4-dimethoxy-1-benzoësäure in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäuregas und fügt Aether hinzu, so erhält man das Chlorhydrat des Isomethylesters der α-Hemipinaminsäure, das leicht löslich ist in Wasser, Alkohol und Alkalien, unlöslich in Aether; Schmelzpunkt ca. 141°. Das entsprechende Chloraurat bildet in Wasser lösliche Täfelchen. Das Chlorhydrat entwickelt mit Kaliumnitrit Stickstoff und geht über in den α-Monomethylester der Hemipinsäure:



Der Methylester der β-Hemipinaminsäure entsteht sowohl aus β-Hemipinisoimid und Methylalkohol, als auch aus 1-Cyano-3-4-dimethoxy-2-benzoësäure, Methylalkohol und Salzsäuregas; Schmelzp. 173 bis 174°; fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Chloroform. Der Methylester der α-Hemipinbenzylaminsäure hat den Schmelzp. 96 bis 97°, der Methylester der β-Hemipinbenzylaminsäure 113°. Beide Ester entstehen aus den entsprechenden Isoimiden und Methylalkohol. Auf dieselbe Weise entstehen der Methylester der Succinphenylaminsäure:

$$C_2H_4{<}\begin{matrix}CONHC_6H_5\\ COOCH_3\end{matrix},$$

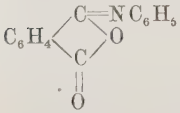
Schmelzp. 91 bis 96°, und der Methylester der Succinbenzylaminsäure:

$$C_2H_4{<}\begin{matrix}CONHC_7H_7\\ COOCH_3\end{matrix},$$

Schmelzp. 61 bis 64°, aus den Isoimiden mit Methylalkohol. Erwärmt man Phtalphenylaminsäure mit Acetylchlorid kurze Zeit auf 60°, so entsteht das Chlorhydrat des Isomethylesters der Phtalphenylaminsäure, das durch Schwefelkohlenstoff abgeschieden wird. Löst man dies Chlorhydrat in Methylalkohol und versetzt mit Aether, so entstehen zwei Verbindungen, der normale Ester:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CON\\COOCH_3\end{matrix},$$

Schmelzp. 111 bis 113°, der in Lösung bleibt, und das Chlorhydrat des Isoesters, der sich in feinen Krystallen abscheidet. Dies Salz wird schon durch kochendes Wasser in Salzsäure und den Isoester der Phtalphenylaminsäure zerlegt. Der Ester zersetzt sich etwa bei 123°, giebt ein Silbersalz und ein Chlorhydrat und ist löslich in Aether, Alkohol und Salzsäure, unlöslich in Wasser. Aus dem Chlorhydrat dieses Isoesters entsteht beim Kochen mit Wasser Phtaldiphenyldiamid, Schmelzp. 151 bis 152°. Diese Verbindung wurde aufserdem erhalten aus Phtalphenylisoimidchlorhydrat und Anilin:



$$+ 2C_6H_5NH_2 = C_6H_4(.CONHC_6H_5)_2 + C_6H_5NH_2HCl.$$

Bru.

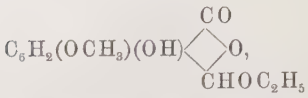
Theod. Salzer[1]) untersuchte einige *norhemipinsaure Salze* im Hinblick auf seine Krystallwassertheorie, weil die in den Arbeiten von Freund und Horst[2]) über *Norhemipinsäure*, $C_6H_2(OH)_{[1]}(OH)_{[2]}(COOH)_{[3]}(COOH)_{[4]}$, enthaltenen Angaben über den Krystallwassergehalt der Säure mit den von ihm aufgestellten Regeln im Widerspruch stehen, und machte darauf aufmerksam, dafs die von Freund und Horst (l. c.) empfohlene Darstellungsweise der reinen Norhemipinsäure bezw. ihres sauren Ammoniumsalzes den Nachtheil hat, dafs die Säure in alkalischer Lösung, ebenso wie das nahestehende Brenzcatechin, aus der Luft begierig Sauerstoff aufnimmt und störende Zersetzungsproducte liefert. Das *saure norhemipinsaure Ammonium*, $NH_4C_8H_5O_4$, wurde durch Lösen der Rohsäure (1 Mol.) unter Zusatz von Ammoniak (1 Mol.) in der 20fachen Menge Wasser gewonnen. Es löst sich in der 100fachen Menge kalten Wassers und enthält kein Krystallwasser. Erst beim Erhitzen auf 135 bis 180° giebt es, offenbar unter Anhydridbildung, 1 Mol. Wasser ab. Das

[1]) Ber. **30**, 1101. — [2]) Ber. **27**, 332.

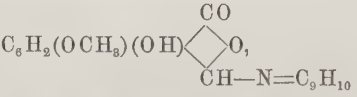
Salz bildet also keine Ausnahme von der von ihm aufgestellten Regel. Wegen der grofsen Schwierigkeiten bei der Reindarstellung des neutralen norhemipinsauren Ammoniaks wurden die weiteren Salze aus der mit 1 Mol. Ammoniak versetzten Lösung des sauren Ammoniumsalzes dargestellt. Das durch Fällen der mit 1 Mol. Ammoniak versetzten Lösung des sauren Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum gewonnene *neutrale norhemipinsaure Baryum*, $BaC_3H_4O_6 . H_2O$ (?), bildet einen gelatinösen, bald in kleine Prismen sich verwandelnden Niederschlag, welcher nach Freund und Horst (l. c.) 2 Mol. Krystallwasser enthalten soll, nach den Versuchen Salzer's aber höchstens nur 1 Mol. Krystallwasser enthält. Das *neutrale norhemipinsaure Calcium* scheidet sich stets nur als gallertartiger Niederschlag ab und wurde ein Uebergang desselben in die krystallisirte Form nicht beobachtet. Das durch Versetzen der Lösung des sauren Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum erhaltene *saure norhemipinsaure Baryum*, $Ba(C_5H_5O_6)_2 . 3H_2O$, welches eine Ausnahme von Salzer's Regel darstellt, krystallisirt in kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln, welche bei 100 bis 125° 3 Mol. Krystallwasser und bei 135 bis 180° weitere 2 Mol. Wasser verlieren unter gleichzeitiger Umwandlung in das goldgelbe, mit Wasser eine sauer reagirende, blaugrün fluorescirende Lösung gebende Salz eines Anhydrids. Das analog dem sauren Baryumsalze dargestellte *saure norhemipinsaure Calcium*, $Ca(C_5H_5O_6)_2 . 3H_2O$, bildet feine, in etwa 400 Thln. kalten Wassers lösliche Nadeln, welche in der Wärme zunächst 3 Mol. Krystallwasser und bei 150 bis 180° noch 2 Mol. Wasser abgeben. Das so entstehende Anhydridsalz verhält sich ebenso wie das analoge Baryumsalz. Diese Anhydridsalze enthalten vielleicht im Gegensatz zu den von Freund und Horst (l. c.) dargestellten Salzen das Metall voraussichtlich doch an Carboxyl gebunden. *Wt.*

C. Liebermann[1]) hat seine Untersuchungen[2]) über die *Tautomerie der Orthoaldehydsäuren* fortgesetzt und nachgewiesen, dafs die Methylnoropiansäure sich der Opiansäure völlig analog verhält. Sie bildet, wie diese, zwei isomere Esterreihen, die normalen und die ψ-Ester, welche beide momentan in kalter verdünnter Sodalösung löslich und daraus unverändert wieder fällbar sind. Die n-Ester bilden sich beim Behandeln des Silbersalzes mit Jodalkylen und die ψ-Ester beim Kochen der Säure mit Alkoholen. Der *Methylnoropiansäure-ψ-Aethyläther*:

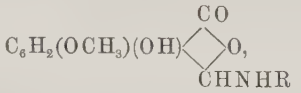
[1]) Ber. 30, 691. — [2]) JB. f. 1896, S. 1352 u. 1355.



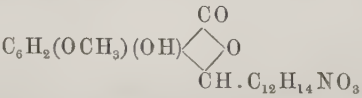
durch halbstündiges Erhitzen der Säure mit absolutem Alkohol, Extrahiren des nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibenden Rückstandes mit Benzol, worin der Ester löslich, die Säure unlöslich ist, und Fällen der Benzollösung mit Ligroin gewonnen, krystallisirt in weifsen, bei 104 bis 106° schmelzenden Nädelchen, löst sich glatt in verdünnter, kalter Sodalösung, bildet mit concentrirter Sodalösung ein schwer lösliches Natriumsalz, aus welchem durch Salzsäure der Ester gröfstentheils unverändert wieder abgeschieden wird, und geht, ebenso wie der entsprechende ψ-Ester der Opiansäure, beim Abdampfen mit Wasser glatt in die Säure über. Der *Methylnoropiansäure-ψ-Methyläther* schmilzt bei 67 bis 71°. Der *Methylnoropiansäure-n-Aethyläther*, $C_6H_2(OCH_3)(OH)(CHO)COOC_2H_5$, wird durch vier- bis fünfstündiges Kochen des Silbersalzes mit Jodäthyl als bei 102 bis 103° schmelzende Krystallmasse erhalten und löst sich in wenig kalter Sodalösung vollkommen mit gelblicher Farbe auf. Bei sehr vorsichtiger Neutralisation dieser Lösung scheidet er sich unverändert in feinen Nadeln aus. Hieran anschliefsend weist Verfasser darauf hin, dafs dem *Methylnoropiansäuretetrahydrochinolid* die Oxyphtalidform:



und den Verbindungen der Methylnoropiansäure mit primären Basen demgemäfs die allgemeine Formel:



und auch dem *Methylnorisonarcotin* die dem Isonarcotin analoge Formel:



zukomme. Schliefslich untersuchte Verfasser noch, ob die 1-4-Aldehydsäuren mit offener Kette beim Behandeln mit aromatischen Basen sich ähnlich wie die Opiansäure und Phtalaldehydsäure verhielten. Er fand, dafs die schon von Hill und Palmer[1]) be-

[1]) JB. f. 1887, S. 1673.

schriebenen Verbindungen der Mucochlorsäure und Mucobromsäure mit Anilin den entsprechenden Opiansäureverbindungen nicht analog sind, und dafs auch die von Gräbe und Bossel[1]) dargestellte Benzaldehyddicarbonsäure sich den Aminbasen gegenüber nicht mehr ganz analog der Opiansäure und Phtalaldehydsäure verhält, da das *Benzaldehyddicarbonsäure-α-naphtylamid* nach der Formel $C_6H_3(-COOH, -CH=N-C_{10}H_8, -COOH)$ constituirt ist. Dasselbe schmilzt bei 202 bis 207° und eignet sich wegen seiner leichten Bildung, Abscheidung und Spaltung ausgezeichnet zur Reindarstellung der *Benzaldehyddicarbonsäure*, deren Schmelzpunkt bei 162 bis 165° gefunden wurde. *Wt.*

H. v. Pechmann und Ludwig Wolmann. Hydrochinontetracarbonsäureester aus Acetondicarbonsäureester[2]). — Da Natriumacetessigester durch Jod zu Diacetylbernsteinsäureester condensirt wird, war zu erwarten, dafs Dinatriumacetondicarbonsäureester durch Behandlung mit Jod eine analoge Veränderung erfahre. Die Reaction könnte entweder in 1 Mol. oder zwischen 2 Mol. stattfinden. Im ersten Falle würde ein Trimethylen-, im zweiten Falle ein Hexamethylenderivat entstehen. Der Versuch ergab, dafs folgende Reaction stattfindet:

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5.CHNa.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5.CHNa.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 \end{matrix} + J_2 = 2NaJ + \begin{matrix} CO_2C_2H_5.CH.CO.CH.CO_2C_2H_5 \\ \cdot \qquad\qquad \cdot \\ CO_2C_2H_5.CH.CO.CH.CO_2C_2H_5 \end{matrix}.$$

Dieser *p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester*[3]) tritt aber nur intermediär auf und wird von Jod unmittelbar zu *Hydrochinontetracarbonsäureester*, $C_{18}H_{22}O_{10}$, oxydirt. Die erhaltene Verbindung besitzt alle die für diesen angegebenen Eigenschaften. Die Reaction wurde in ätherischer Lösung vorgenommen und die Ausbeute betrug nur 10 bis 15 Proc. *Ht.*

H. Kunz-Krause[4]) wies in einer Mittheilung über die *sog. Kaffeegerbsäure (Glycosylkaffeesäure) und deren successiven Abbau zu Kaffeesäure, Vinylbrenzcatechin und Brenzcatechin* darauf hin, dafs die bei der Spaltung sowohl der Kaffeegerbsäure[5]), als auch der Maté-Gerbsäure[6]) entstehende, als Kaffeesäure bezeichnete Dioxyzimmtsäure, $C_6H_3(OH)_2CH=CHCOOH$, beim Erhitzen auf 200° unter Kohlensäureabspaltung in *Vinylbrenzcatechin (m-p-Dioxystyrol)*, $C_6H_3(OH)_2CH=CH_2$, übergeht, welches eine braune amorphe

[1]) JB. f. 1896, S. 1368. — [2]) Ber. **30**, 2569—2571. — [3]) Nef, Ann. Chem. Pharm. **237**, 35. — [4]) Ber. **30**, 1617. — [5]) JB. f. 1884, S. 1449. — [6]) H. Kunz-Krause, Arch. Pharm. **231**, 613.

Masse darstellt. Dieses Vicylbrenzcatechin (1-3-4) und dessen Aether, sowie auch gewisse andere Derivate desselben sind durch die carminrothe Färbung, welche sie mit concentrirter Schwefelsäure geben, charakterisirt. Das rothe Reactionsproduct des Vinylbrenzcatechins mit concentrirter Schwefelsäure wird durch Ammoniak erst violett, dann gelb gefärbt, es ist unlöslich in Chloroform und Aether, dagegen löslich in Alkohol und zeigt die alkoholische Lösung blaue Fluorescenz. Das Vinylbrenzcatechin ist selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar, es liefert dabei als weiteres Spaltungsproduct glatt Brenzcatechin. Auf Grund des hier nachgewiesenen leichten Ueberganges der Kaffeesäure in Dioxystyrol bezw. Brenzcatechin und in Anbetracht des Umstandes, dafs die als Kaffee- bezw. Maté-Gerbsäure bezeichnete Glycosylkaffeesäure im Pflanzenreiche wahrscheinlich eine ähnliche Verbreitung besitzt wie das Cholin, erscheint der Hinweis vielleicht berechtigt, dafs in allen den Fällen, in welchen bei der trockenen Destillation gerbstoffhaltiger Pflanzentheile bezw. sog. Gerbsäuren Brenzcatechin unter den Destillationsproducten nachgewiesen wird, dieses zersetzter Glycosyldioxyzimmtsäure (sog. Kaffeegerbsäure) bezw. dieser der Constitution nach sehr nahe stehender Gerbsäuren entstammen dürfte. *Wt.*

Hermann Kunz-Krause. Beiträge zur Chemie der sogenannten Gerbsäuren [Glycotannoide][1]). — Die Gerbsäuren lassen sich in drei Hauptgruppen eintheilen: I. *Ausgangsverbindungen* (Tannogene nach Brämer), II. sogenannte Gerbsäuren nicht esterartiger, bezw. glycosidischer Natur (Ketongerbsäuren nach Etti), III. sogenannte Gerbsäuren mit esterartiger bezw. glycosidischer Natur, zu welchen die Glycotannoide und die Phloroglucotannoide gehören. Zu den Glycotannoiden gehört die im Pflanzenreiche wahrscheinlich weit verbreitete *Glycosyldioxyzimmtsäure* (Kaffee-, bezw. Matégerbsäure), die mit Phenylhydrazin ein bei 180° schmelzendes Glycosazon bildet und sich mit o-Phenylendiamin verbindet. Durch Bromwasser wird sie schon in der Kälte unter Bildung eines braunen, unlöslichen Bromproductes gespalten, der hierbei entstehende Zucker bleibt in Lösung. Die Glycosyldioxyzimmtsäure ist an sich und Säuren gegenüber sehr beständig. *Se.*

Erich Harnack. Ueber die nach Tannin- und Gallussäurefütterung im Harn ausgeschiedenen Substanzen[2]). — Es wurden folgende Resultate erhalten: 1. Bei Fütterung kleiner Mengen von

[1]) Chemikerzeit. **21**, 941. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **24**, 115—124.

Tannin oder *Gallussäure* sind die in den Harn von Menschen und Hunden übergehenden Mengen von Gallussäure nur sehr gering; der gröfste Theil der in den Darm gebrachten oder in diesem aus Tannin entstandenen Gallussäure wird durch die Fäces ausgeschieden. 2. Sehr wahrscheinlich zersetzen sich kleine Mengen Gallussäure allmählich im Harn, man findet dann meist nur Spuren von *Pyrogallol*. Für die Untersuchung soll der Harn deshalb nicht eingedampft, sondern frisch mit Bleiessig gefällt werden, dann wird man niemals Pyrogallol finden. Im Organismus entsteht aus Tannin kein Pyrogallol. Wohl aber kann extra corpus durch oxydirende Einwirkungen aus dem Tannin Pyrogallol entstehen und es können die so entstandenen Oxydationsproducte des Tannins giftig wirken. 3. Bei Fütterung gröfserer Mengen von Gallussäure können reichlichere Mengen derselben in den Harn übergehen, doch scheinen in den Resorptionsverhältnissen erhebliche individuelle Differenzen zu bestehen. Alkalizusatz begünstigt den Uebergang der gefütterten Gallussäure in den Harn. 4. Bei Fütterung freien Tannins geht die unveränderte Substanz bei Menschen und Hunden nicht in sicher nachweisbarer Menge in den Harn über, wohl aber bei Einführung frisch hergestellter Alkalitannatlösung. Zur Isolirung und zum Nachweis des Tannins empfiehlt sich das Aussalzen durch gesättigte Kochsalzlösung und die Fällung mit Leimlösung oder globulinfreiem Albumin. 5. Zur Trennung kleiner Mengen von Pyrogallol und Gallussäure ist nur die Löslichkeit des ersteren in kochendem Benzin brauchbar, während alle unterscheidenden Reactionen ein unsicheres Resultat ergeben. *Ld.*

T. H. Norton and H. E. Newmann. On a soluble Compound of Hydrastin with Monocalcium phosphate[1]). — Durch 80 stündiges Zusammenreiben einer concentrirten Lösung von Monocalciumphosphat mit Hydrastin entsteht eine harzige Masse, die nach dem Trocknen im Vacuum bei 105° bei 126 bis 128° schmilzt. Sie hat die Zusammensetzung $2Ca(H_2PO_4)_2\,3C_{21}H_{21}NO_6$. Durch kürzere Einwirkung entstehen hydrastinärmere Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung. Das krystallinische Pikrat hat folgende Formel: $[C_6H_2(NO_2)_3OH.C_{21}H_{21}NO_6]$. Das amorphe Sulfat und Chlorid enthalten 2 Mol. Säure auf 1 Mol. Hydrastin. *Bru.*

C. Liebermann und H. Voswinkel. Zur Kenntnifs des Cochenillefarbstoffs[2]). — *Cochenillefarbstoff* wurde in alkalisch-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 838—840. — [2]) Ber. **30**, 688—691.

wässeriger Lösung mit Kaliumpersulfat oxydirt. Aus der angesäuerten Lösung konnte mittelst Aether ein Gemenge mehrerer Säuren erhalten werden, von denen die beiden der Hauptmenge nach vorhandenen durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser getrennt werden konnten. Die in Lösung bleibende, leichter lösliche Säure wurde mittelst Bleiacetat niedergeschlagen und aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff in reinerer Form wiedergewonnen. Beide Säuren sind stickstofffrei. Die leichter lösliche *Cochenillesäure* ($C_{10}H_8O_7$?) löst sich leicht in heifsem Wasser, in Alkohol, Eisessig und Aceton, fast gar nicht in Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, wenig in Benzol und Aether. Sie bildet feine, weifse Nädelchen, welche bei 224 bis 225° unter Kohlensäureentwickelung schmelzen. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid schön roth gefärbt. Bromwasser giebt mit der wässerigen Lösung einen Niederschlag von weifsen, bei 220° schmelzenden Nadeln einer *Tribromcresotinsäure*, $C_6Br_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$. Die schwerer lösliche *Coccinsäure* ($C_9H_8O_5$?) löst sich in Alkohol sehr leicht auf. Im reinen Zustande bildet sie feine Nadeln, welche bei 293° unter Zersetzung schmelzen. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine mehr violette Färbung. Bei beiden Säuren ergaben die Calciumsalze etwas schwankende analytische Zahlen. *Sd.*

Dieselben. Zur Kenntnifs des Cochenillefarbstoffs. II.[1]). — Anschliefsend an die vorhergegangenen Untersuchungen wurden nunmehr die Formeln für die *Cochenillesäure* zu $C_{10}H_8O_7$ und für *Coccinsäure* zu $C_9H_8O_5$ festgestellt. Es ergab sich, dafs die Salze (Calciumsalze) der beiden Säuren ihr Krystallwasser schwer vollständig abgeben, und dafs erst bei 180° das Krystallwasser vollständig entweicht. Das *cochenillesaure Silber* hält selbst bei 75° 1 Mol. Krystallwasser fest; das durch Erhitzen aus seiner wässerigen Lösung gefällte *Calciumsalz* enthält, bei 130° getrocknet, noch 7 Mol. Wasser, und das ebenso gewonnene *Barymsalz* enthält bei der gleichen Temperatur noch 2 Mol. Wasser. Die Cochenillesäure ist dreibasisch. Der *Trimethylester* krystallisirt und schmilzt bei 78 bis 80°, der *Triäthylester* bildet ein farbloses, zähes Oel. Diese Ester können nur aus dem Silbersalz der Säure mittelst Jodalkylen gewonnen werden, da sich die Säure gegenüber den Alkoholen und Salzsäure, der V. Meyerschen Regel entsprechend, indifferent zeigt. Durch Alkalihydroxyde wird der Triäthylester partiell verseift und es entsteht die

[1]) Ber. **30**, 1731—1744.

*Cochenilledi*estersäure, $C_6H(OH)(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2(CO_2H)$, welche in farblosen Nadeln oder Benzoësäure ähnlichen Blättchen vom Schmelzp. 136 bis 137° krystallisirt. Diese Estersäure giebt mit Eisenchlorid keine rothe Färbung; Chlorcalcium und Chlorbaryum geben in der ammoniakalischen Lösung der Säure keine Niederschläge. *Acetylcochenillesäure*, $C_6H(OC_2H_3O)(CH_3)(CO_2H)_3$, aus Cochenillesäure und Acetylchlorid bei 100° gewonnen, bildet, aus Benzol oder Ligroin umkrystallisirt, leicht zersetzliche Blättchen. Die *Tribromkresotinsäure* liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam die symmetrische Kresotinsäure vom Schmelzp. 210°. Dieselbe Säure entsteht leicht beim Erhitzen der Cochenillesäure mit Wasser auf 200 bis 210°. Wird das Erhitzen jedoch kurze Zeit auf 170° gehalten, so entsteht auch die *α-Coccinsäure*, welche auch bei der Oxydation des Cochenillefarbstoffs mit Persulfat gebildet wird. Diese α-Coccinsäure erwies sich bei näherer Untersuchung identisch mit der *Oxyuvitinsäure* von Oppenheim und Pfaff[1]). Erhitzt man die Cochenillesäure längere Zeit auf 250 bis 260°, bis die Gasentwickelung aufgehört hat, so bildet sich ein Sublimat von Nadeln, welche bei 166 bis 168° schmelzen und das *Anhydrid* einer *β-Coccinsäure*, $C_6H_2(OH)(CH_3)\begin{matrix}CO\text{–}O\text{–}CO\\|\quad\quad\quad|\end{matrix}$, sind. Dieses Anhydrid löst sich in kochendem Wasser oder in Alkalien unter Bildung der *β-Coccinsäure*, $C_6H_2(CH_3)(OH)(CO_2H)_2$ (1-5-2-3), auf, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, bei 155 bis 157° schmilzt, mit Eisenchlorid keine Rothfärbung giebt, dagegen mit Resorcin geschmolzen eine schöne Fluoresceïnreaction liefert. Das *Silbersalz* dieser Säure, $C_9H_6O_5Ag_2$, ist eine weifse, pulverige Fällung; es ist wasserfrei. Die aus den gewonnenen Resultaten gezogenen Schlüsse führen mit grofser Wahrscheinlicheit zu der Annahme, dafs das *Carminroth* ein Hydrinden- oder Bishydrindenderivat sei. *Sd.*

W. v. Miller u. Rohde. Ueber Carminsäure[2]). — In Fortsetzung der früheren Untersuchungen[3]) wurde nunmehr eine nach dem Verfahren von Schunck und Marchlewski[4]) gereinigte krystallisirte *Carminsäure* der Acetylirung mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink oder Schwefelsäure unterworfen. Es wurde ein Gemisch verschiedener Acetylverbindungen erhalten, welches jedoch im Wesentlichen zwei Verbindungen enthielt: eine in kleinen, goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 210° (unter Zersetzung) krystallisirende, durch Weiteracetylirung in die zweite Verbindung

[1]) Ber. **7**, 932. — [2]) Ber. **30**, 1759—1766. — [3]) JB. f. 1893, S. 1230. — [4]) Ber. **27**, 2979.

überführbare Substanz, und eine in langen, hellgelben Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bei 155 bis 165° schmilzt und als das Endproduct der Acetylirung angesehen werden mufs. Die Titration dieses letzteren Acetylderivates mit Alkalicarbonat ergab, dafs diese Verbindung noch eine Carboxylgruppe enthalten müsse. Die Analysen nochmals aus Essigsäure umkrystallsirter Carminsäure, sowie eine Molekulargewichtsbestimmung derselben und ihres Acetylderivates machte für sie die Formel $C_{24}H_{22}O_{14}$ wahrscheinlich. Kocht man eine Lösung von Carminsäure und Anilin in 50proc. Alkohol und läfst die filtrirte Lösung stehen, so scheidet sich eine *Anilinverbindung*, $C_{30}O_{14}NH_{29}$, in rothen Nadeln ab, welche gegen 190° unter Zersetzung schmilzt. In ganz analoger Weise konnte eine *Chinolinverbindung der Carminsäure*, $(C_{24}H_{22}O_{14})(C_9H_7N)$, in rothen Schuppen erhalten werden, welche gegen 220° unter Zersetzung schmilzt. Die zwei Eingangs beschriebenen Acetylverbindungen sind demnach als Hexa- und Octoacetylderivate der Carminsäure anzusehen. *Sd.*

Aldehyde.

L. Bouveault. Application de la méthode de M. M. Friedel-Crafts à la préparation des acétones et des aldehydes aromatiques[1]). — Verfasser ist nicht der Ansicht, dafs die von Verley[2]) vorgeschlagene Modification der Friedel-Crafts'schen Synthese (Anwendung des Vacuums) bei der Darstellung der Homologen des Acetophenons von Vortheil ist. Er hat ohne diese Mafsnahme ebenso gute, ja sogar bessere Ausbeuten (80 bis 90 Proc.) erhalten und weist darauf hin, dafs auch schon Claus und Wollner[3]) das Methyl-p-xylylketon nach der Friedel-Crafts-schen Reaction in verhältnifsmäfsig guter Menge (aus 100 g Xylol 60 g reines Keton) erhielten. Während Rousset[4]) Naphtylketone im Allgemeinen ebenfalls in sehr guter Ausbeute nach der Friedel-Crafts'schen Reaction gewann, war das Resultat bei dem Acetylnaphtalin wegen reichlicher Harzbildung weniger günstig (42 Proc.). Es wäre zu versuchen, ob in diesem Falle die Verley'sche Methode Vorzüge aufweist. *Th.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde[5]).

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 1020—1022. — [2]) Daselbst, S. 906. — [3]) JB. f. 1885, S. 1644. — [4]) JB. f. 1896, S. 1414. — [5]) Patentbl. **18**, 591.

D. R.-P. Nr. 93539. — Die Sulfosäuren aromatischer Benzylbasen und Nitrobenzylbasen, z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\,.\,CH_2C_6H_5\\SO_3H\end{matrix},$$

werden in alkalischer Lösung zu den entsprechenden Benzylidensulfosäuren oxydirt und diese durch verdünnte Mineralsäuren nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N{=}CHC_6H_5\\SO_3H\end{matrix} + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix} + C_6H_5COH$$

in aromatische Aminsulfosäuren und Aldehyde zerlegt. *Se.*

Dieselben. Darstellung aromatischer Aldehyde[1]). D. R.-P. Nr. 91503 und 92084[2]). — Aromatische Aldehyde stellt man aus dem entsprechenden Benzylanilin oder Toluidin dar durch Oxydation in saurer Lösung, etwa mittelst Bichromat. Einerseits wird dabei die Benzylverbindung zur Benzyliden-(Benzal-)verbindung oxydirt und andererseits dieser letztere Körper durch die anorganische Säure in Aldehyd und Anilin gespalten. Die Reaction verläuft gemäfs den beiden Gleichungen: $C_6H_5NHCH_2 . C_6H_5{-}H_2 = C_6H_5N:CH.C_6H_5$; $C_6H_5N:CHC_6H_5 + H_2O = C_6H_5NH_2 + C_6H_5CHO$. Durch beliebige Substitutionen läfst sich der als Endproduct erhaltene Aldehyd variiren. Das eben beschriebene Verfahren des Patentes Nr. 91503 wird dahin abgeändert, dafs nicht in saurer Lösung, sondern in Acetonlösung mit neutralen oder alkalischen Oxydationsmitteln gearbeitet wird, das Zwischenproduct erst isolirt und dann mit Mineralsäuren gespalten wird in Base und Aldehyd. *Ldt.*

Kestner et Co. Préparation des aldéhydes aromatiques[3]). Franz. Pat. Nr. 255576. — Das Verfahren besteht darin, dafs man Chloroxaläther in Gegenwart von Chloraluminium mit aromatischen Chloriden behandelt, den entstehenden Glyoxyläther verseift, mittelst eines aromatischen Amins ein Imid darstellt, welches mit Mineralsäuren den Aldehyd und das Salz des Amins liefert. Man mischt also z. B. Anisol, Aethylchloroxalsäureester mit Schwefelkohlenstoff und Chloraluminium, verseift den entstandenen Ester der Glyoxylsäure, kocht dieselbe zwei Stunden lang mit Anilin, destillirt dieses dann im Vacuum ab und führt das Phenylimid mit 20- bis 25proc. Schwefelsäure in den Aldehyd und das Anilinsalz über. *Ldt.*

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Anilin. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde[4]). Franz. Pat.

---

[1]) Patentbl. **18**, 205. — [2]) Daselbst, S. 322. — [3]) Monit. scientif. [4] **11**, II, 3—4. — [4]) Daselbst, S. 48.

Nr. 258051. — Nach diesem Verfahren werden Monobenzylanilin, seine Homologen oder seine Substitutionsproducte in der Kälte durch Permanganat oxydirt und hierauf das entstandene Benzylidenderivat durch Einwirkung von Mineralsäuren in Aldehyd zersetzt. Zu diesem Zweck versetzt man eine Lösung von Benzylanilin in Aceton allmählich unter guter Kühlung und unter lebhaftem Umrühren mit einer kalt gesättigten Lösung von 12,5 kg Permanganat auf 18 kg Benzylanilin. Nach Entfärbung der Flüssigkeit trennt man vom Mangandioxyd und destillirt bei gemäfsigter Temperatur das Aceton ab. Zum Rückstand fügt man 10 bis 15 kg Salzsäure oder eine andere Säure in äquivalenter Menge hinzu und leitet Wasserdampf ein. Der entstandene Aldehyd destillirt mit den Wasserdämpfen über, während das Anilin als Chlorhydrat zurückbleibt. *Kb.*

E. Knoevenagel. Verfahren zur Condensation von Aldehyden mit Körpern, welche die Methylengruppe zwischen negativen Radicalen enthalten. D. R.-P. Nr. 94132 [1]). — Bei dem genannten Condensationsverfahren condensirt sich zunächst 1 Mol. des Aldehyds mit 1 Mol. des Acetessigesters bezw. ähnlicher Körper unter Bildung einer ungesättigten Verbindung. Diese erste Phase der Reaction läfst sich leicht fixiren, wenn von beiden Componenten gleiche Moleküle angewandt werden. So condensirt sich Malonsäureester bei Gegenwart von Aethylamin mit Citral zu *Citrylidenmalonsäureester* (Siedep. 203° unter 15 mm Druck). Aus Acetessigester und Acetaldehyd bildet sich unter dem Einflufs von Piperidin *Aethylidenacetessigester*, aus Benzylcyanid und Benzaldehyd unter der gleichen Bedingung *Benzylidenbenzylcyanid* (*α-Phenylzimmtsäurenitril*), Schmelzp. 86°. *Se.*

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse in Tann i. Els. Darstellung aromatischer Aldehyde durch Erhitzen der entsprechenden Glyoxylsäuren mit primären aromatischen Aminen. D. R.-P. Nr. 94018 [2]). — Beim Erhitzen der betreffenden Glyoxylsäure mit einem primären aromatischen Amin (Anilin u. s. w.) bildet sich unter Kohlensäureentwickelung das Anilid des Aldehyds, aus dem dann durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure der Aldehyd in guter Ausbeute gewonnen wird. *Se.*

W. J. Comstock. Ueber die molekulare Umlagerung der Oxime vermittelst gewisser Metallsalze [3]). — Verfasser wies darauf

---

[1]) Patentbl. **18**, 732. — [2]) Daselbst, S. 643. — [3]) Amer. Chem J. **19**, 485—492.

hin, dafs die zuerst von Beckmann[1]) beobachtete Umlagerung des gewöhnlichen Benzaldoxims in sein Stereoisomeres und die Umlagerung eines Oxims in das Amid bezw. substituirte Amid auch unter dem Einflufs gewisser Metallsalze, wie Kupferchlorür, Kupferbromür und Antimontrichlorid vor sich geht. Er fand, dafs beim Behandeln einer Lösung von Benzantialdoxim in kaltem Benzol oder Toluol mit Kupferchlorür eine Verbindung entsteht, welche 2 Mol. Oxim und 1 Mol. Kupferchlorür, aber an Stelle des Antialdoxims das stereoisomere Synaldoxim enthält. Beim Kochen der Benzol- bezw. Toluollösung der Kupferchlorüroximverbindung scheidet sich Kupferchlorür aus und das Oxim geht in das Amid bezw. substituirte Amid über. Das Bestreben eines Oxims, mit Kupferchlorür die molekulare Verbindung zu bilden, ist so grofs, dafs, wenn man z. B. eine wässerige Kupferchloridlösung mit einer concentrirten, wässerigen Lösung von Acetoxim versetzt, ein Theil des Acetoxims in Aceton und Hydroxylamin gespalten wird, welches letztere das Kupferchlorid zu Kupferchlorür reducirt, das sich mit dem anderen Theile des Oxims zu dem Kupferchlorüracetoxim verbindet. Das beim Behandeln einer Lösung von Benzantialdoxim in kaltem, trockenem Toluol mit Kupferchlorür im geringen Ueberschufs entstehende *Kupferchlorürbenzsynaldoxim*, $(C_6H_5CH{=}NOH)_2.CuCl$, krystallisirt in farblosen Nadeln, welche sich in der Lösung und rascher noch an der Luft dunkelgrün färben. Es hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Das Benzsynaldoxim wird aus der Verbindung abgeschieden, indem man sie mit kalter, verdünnter Natronlauge behandelt und in die vom Kupferniederschlage abfiltrirte Lösung Kohlensäure einleitet. Das Kupferchlorürbenzsynaldoxim wird ebenfalls erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von Benzantialdoxim mit einer alkoholischen Kupferchloridlösung versetzt, wobei ein Theil des Kupferchlorids zu Chlorür reducirt wird, welches sich mit dem Oxim zu Kupferchlorürbenzsynaldoxim verbindet. Beim Erhitzen der Benzol- bezw. Toluollösung des Kupferchlorürbenzsynaldoxims wurde Benzamid gebildet. Benzaldehyd und wahrscheinlich Benzonitril sind die Nebenproducte bei dieser Reaction. Kupferbromür wirkt in ähnlicher Weise auf das Benzaldoxim wie das Kupferchlorür. *Zimmtaldoxim* giebt mit Kupferbromür ein in kleinen, gelben Nadeln krystallisirendes Additionsproduct, welches beim Erhitzen in Toluollösung Zimmtsäureamid lieferte. Beim Erwärmen von *Oenanthaldoxim* mit Kupferbromür in Ligroinlösung

[1]) JB. f. 1886, S. 670; f. 1887, S. 1154 ff.; f. 1889, S. 1157 ff.

entsteht ein Additionsproduct in langen, durchsichtigen Prismen. Das beim Behandeln einer Lösung von Acetoxim in trockenem Benzol, Toluol oder Ligroin mit Kupferchlorür entstehende *Kupferchlorüracetoxim*, $(C_3H_6NOH)_2CuCl$, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Tafeln oder schiefen Prismen, welche beim Stehen an der Luft schnell gelbliche Farbe annehmen. Es besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; es erweicht unterhalb 80° und ist bei 96° vollständig geschmolzen. Seine Bildung unter Anwendung von Kupferchlorid ist schon oben erwähnt. Das der Kupferchlorürverbindung analog dargestellte *Kupferbromüracetoxim*, $(C_3H_6NOH)_2CuBr$, bildet hexagonale Tafeln oder dicke, durchsichtige, schiefe Prismen, schmilzt bei 121 bis 122°, färbt sich langsamer beim Stehen an der Luft und ist auch schwerer löslich wie die Kupferchlorürverbindung. Eine Umwandlung in Methylacetamid gelang bei beiden Verbindungen nicht. *Acetophenonoxim* giebt beim Behandeln mit Kupferchlorür in Toluollösung eine in dünnen, farblosen, sich aber an der Luft schnell dunkel färbenden Tafeln krystallisirende Verbindung. Die Umlagerung beim Kochen der Lösung verläuft nicht glatt. *Kupferchlorürbenzophenonoxim*, $[(C_6H_5)_2C{=}NOH]_2CuCl$, durch Behandeln von Benzophenonoxim in methylalkoholischer Lösung mit Kupferchlorür im Ueberschufs unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder auch durch Behandeln des Oxims mit Kupferchlorür in einem Gemisch von Salzsäure, Methylalkohol und Chloroform dargestellt, bildet kleine, dicke, gelbe Tafeln. Beim Kochen des Benzophenonoxims in Toluollösung mit Kupferchlorür oder Kupferbromür entstand in der Hauptsache Benzophenon. Beim Erhitzen von Benzophenonoxim mit Antimontrichlorid wurde dagegen *Benzanilid* erhalten. *Wt.*

C. Neubauer. Intramolekulare Umlagerung der Aether einiger Isoaldoxime[1]). — Zwischen dem N-Benzyläther des p-Nitrobenzaldoxims und dem N-p-Nitrobenzyläther des Benzaldoxims herrscht das Gleichgewicht:

$$C_6H_4NC_2.CH\!-\!N\!-\!CH_2.C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_4NO_2.CH_2.N\!-\!CH.C_6H_5,$$
$$\qquad\qquad\quad O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

wenn der erste Aether in alkoholischer Lösung mit sehr wenig Natriumäthylat erwärmt wird. Benzyl-m-nitroisobenzaldoxim geht ebenfalls in m-Nitrobenzylisobenzaldoxim über, ohne dafs die

[1]) Ann. Chem. **298**, 187—201.

Reaction erkennbar umkehrbar ist. Benzylisoanisaldoxim ist dieser Umlagerung unfähig. Ueber den Mechanismus dieser Reaction kann man nach dem Verfasser nur Vermuthungen haben. Vielleicht bildet das Natriumäthylat Anlagerungsproducte, die dann bei der Spaltung Umlagerung bewirken. Als 5 g Benzyl-m-nitroisobenzaldoxim in 60 g Alkohol gelöst und unter Zusatz von acht Tropfen Aethylat (0,5 g Na : 10 g Alkohol) anderthalb Stunden gekocht wurden, waren 2,5 g umgewandelt worden. 1 g des Ausgangskörpers wurde 50 Stunden erhitzt und gab neben viel Harz 0,5 g des Isomeren, vom Ausgangskörper war nichts mehr vorhanden. Die Umwandlung geht hier um so schneller und vollständiger, je gröfser die Menge des angewandten Aethylats ist. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dafs es auf diesem Wege nicht gelingt, vom m-Nitrobenzylisobenzaldoxim zum Benzyl-m-nitroisobenzaldoxim zu gelangen, die Reaction ist also nicht umkehrbar. — *m-Nitrobenzyl-m-nitroisobenzaldoxim* wurde aus *β-m-Nitrobenzylhydroxylamin*, Nadeln, Schmelzp. 79,5 bis 80,5°, und m-Nitrobenzaldehyd in Form eines schwer löslichen Krystallbreies erhalten. Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 189°. *Benzylisoönanthaldoxim* vom Schmelzp. 78° (H. Goldschmidt 83°) wurde der Umlagerung unterworfen. Aufser unverändertem Ausgangsmaterial wurde ein Oel erhalten, das sich in Benzaldehyd und eine stark reducirende Substanz spalten liefs und vielleicht *Oenanthylisobenzaldoxim* war. *Benzylisozimmtaldoxim* lagert sich nicht um, Benzyl-o-chlorisobenzaldoxim ebenfalls nicht. *Benzyl-o-nitroisobenzaldoxim* liefs ebenfalls nach zweistündigem Kochen keine Veränderung erkennen. Ebenfalls lagern sich *Benzyl-m-nitroisozimmtaldoxim* und *Benzyl-p-oxyisobenzaldoxim* nicht um. *Benzylisosalicylaldoxim* konnte ebenso wenig wie die p-Verbindung in das Isomere verwandelt werden. — Aus dem β-Di-p-chlordibenzylhydroxylamin wurde nach Behrend u. König[1]) durch Oxydation *p-Chlorbenzyl-p-chlorisobenzaldoxim* erhalten. Tafeln aus Alkohol, Schmelzp. 141°. Dieser Körper gab beim Spalten mit Salzsäure *β-γ-Chlorbenzylhydroxylamin*, $C_6H_4ClCH_2NHOH$, dessen salzsaures Salz, lange, prismatische Krystalle, bei 165 bis 166° schmilzt, während die freie Base selbst aus Petroläther in langen Nadeln vom Schmelzp. 87 bis 88° krystallisirt. Die freie Base ist leicht zersetzlich. Aus diesem Hydroxylamin und Benzaldehyd wurde das in rhombischen Blättchen aus verdünntem Alkohol krystallisirende *p-Chlorbenzylisobenzaldoxim* vom Schmelzp. 125 bis 126° gewonnen. Das Iso-

[1]) JB. f. 1891, S. 1235.

mere, *Benzyl-p-chlorisobenzaldoxim*, entsteht aus p-Chlorbenzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin und schmilzt bei 121°. Bei dem Umlagerungsversuche wurde, von beiden Richtungen ausgehend, ein bei 94° schmelzendes Product erhalten, welches sich als eine aus den beiden Isomeren zusammengesetzte Doppelverbindung erwies und auch synthetisch erhalten wurde. Nach der Molekulargewichtsbestimmung war in der Benzollösung diese Verbindung vollkommen gespalten. Umlagerung und Umkehrbarkeit wurde demnach nur hier und bei den p-Nitroderivaten beobachtet. Zum Schlufs giebt Verf. noch eine bequeme, dem Platner'schen Verfahren zur Darstellung von β-Benzhydrylhydroxylamin nachgebildete Darstellungsmethode des β-Benzylhydroxylamins. *Mr.*

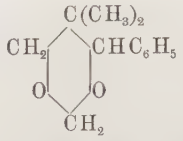
W. P. Jorissen. Sauerstoffactivirung bei der langsamen Oxydation von Triäthylphosphin und Benzaldehyd[1]). — Verfasser fand, dafs bei Oxydation von Triäthylphosphin an der Luft immer mehr Sauerstoff aufgenommen wird, als zur Bildung von Triäthylphosphinoxyd nothwendig ist. Bei Gegenwart von Wasser dagegen wird nur der für das Oxyd nöthige Sauerstoff aufgenommen. Triäthylphosphin entfärbt unter Mitwirkung von Luft Indigolösung und bleicht den Kork, bildet also activen Sauerstoff. Durch quantitative Bestimmung der Indigoentfärbung wurde festgestellt, dafs das Phosphin gerade so viel Sauerstoff activirt, als es selbst zur Oxydation zu Oxyd aufgenommen hat. Auch bei Oxydation des Benzaldehyds wird Sauerstoff activirt und zwar tritt die Oxydation des Aldehyds im Sonnenlichte viel schneller als im Dunkeln ein. Hierbei wird Jodkaliumstärke gebläut, ebenso Indigosulfosäure, endlich Ferrocyankalium zu Ferricyankalium oxydirt. Auch bei diesen Versuchen stellte es sich heraus, dafs Benzaldehyd gerade so viel Sauerstoff activirt, als er selbst bei Oxydation zur Benzoësäure aufnimmt. Bei Oxydation von Phosphor, Wasserstoff und Metallen tritt ebenfalls Sauerstoffactivirung ein nach Versuchen von Schönbein, Clausius, Traube, Bodländer, Hoppe-Seyler und Baumann, und die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs ist gleich der Menge des activirten. Zur Erklärung dieser Thatsache nehmen die meisten Forscher Trennung des Sauerstoffmoleküls in Atome an, nur Traube setzt nicht Sauerstoff-, sondern Wasserspaltung in H und OH voraus und nimmt an, dafs die Sauerstoffactivirung nur bei Gegenwart von Wasser vor sich geht. *Ltm.*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 34—53.

Richard Reik. Ueber das aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd entstehende Glycol und sein Verhalten gegen Schwefelsäure[1]). — Das von Fossek und Swoboda[2]) durch Condensation von Isobutyraldehyd und Benzaldehyd mit 13,5 proc. alkoholischem Kali erhaltene primär-secundäre *β-Glycol*, $C_{11}H_{16}O_2$, läfst sich in guter Ausbeute erhalten, wenn beide Aldehyde im Molekularverhältnifs 2:1 in einer Kältemischung tropfenweise mit der berechneten Menge von 7 proc. alkoholischem Kali zusammengebracht und bis zum Verschwinden des Geruches nach Isobutyraldehyd sich selbst überlassen werden. Eine 0,8 proc. Kaliumpermanganatlösung oxydirt das Glycol bei 70° zu *Essigsäure*, *Benzoësäure* und *Isopropylphenylketon*; der Verlauf dieser Reaction spricht dafür, dafs dem Glycol, $C_{11}H_{16}O_2$, die ihm von Lieben[3]) zugetheilte Formel $(CH_3)_2=C(CH_2OH)-CHOH-C_6H_5$ zukommt. Beim andauernden Erhitzen des Glycols, $C_{11}H_{16}O_2$, mit der 20fachen Menge 14 proc. Schwefelsäure entstehen zwei Körper: der *Kohlenwasserstoff*, $C_{10}H_{12}$, und die *Verbindung*, $C_{12}H_{16}O_2$. Der Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{12}$, siedet bei 182 bis 183°, er ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, aromatisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist. Brom liefert mit ihm ein *Dibromid*, $C_{10}H_{12}Br_2$, 1 proc. Kaliumpermanganatlösung oxydirt ihn zu *Benzoësäure* und *Essigsäure*; mit dem durch Erhitzen der Phenyloxypivalinsäure[4]) entstehenden *β-Butenylbenzol*[5]) ist er identisch. Der Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{12}$, ist demnach als *β-Butenylbenzol (2-Methyl-3-Phenyl-Propen-2)*, $(CH_3)_2.C=CH.C_6H_5$, aufzufassen. — Die Verbindung $C_{12}H_{16}O_2$ ist ein gelbes, zwischen 240 und 250° übergehendes Oël, das in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist. Es ist specifisch schwerer wie Wasser, destillirt unter 15 mm Druck constant bei 135° und erstarrt zu schön ausgebildeten, farblosen Krystallen vom Schmelzp. 39°. Es gelang nicht, diesen Körper zu bromiren oder zu acetyliren, auch ein Oxim oder Hydrazon desselben liefs sich nicht darstellen. Es ergab sich schliefslich, dafs die Verbindung $C_{12}H_{16}O_2$ mit dem *Formal* (Methylenäther) des *Glycols*, $C_{11}H_{16}O_2$, identisch ist, das sich beim Erwärmen des Glycols mit Formaldehyd und Salzsäure vom spec. Gew. 1,19[6]) bildet. Es kommt somit der Verbindung $C_{12}H_{16}O_2$ die Constitutionsformel:

---

[1]) Monatsh. Chem. **18**, 598—612. — [2]) Vgl. JB. f. 1890, S. 1143 f. — [3]) JB. f. 1896, S. 659. — [4]) JB. f. 1882, S. 968. — [5]) JB. f. 1879, S. 614; f. 1882, S. 968. — [6]) Apel und Tollens, Ann. Chem. **289**, 44.



zu. Der Verlauf der Reaction, durch welche die beiden Körper, $C_{10}H_{12}$ und $C_{12}H_{16}O_2$, aus dem *Glycol*, $C_{11}H_{16}O_2$, dem *2-2-Dimethyl-3-phenylpropan-1-3-diol*, mittelst verdünnter Schwefelsäure gebildet werden, ist ein ganz ungewöhnlicher. Auf die von Reik und in einer Anmerkung zu dieser Abhandlung von Lieben gegebenen Erklärungen dieser Reaction sei verwiesen. *Se.*

W. Schieber. Ueber die Verbindungsgrenze des Benzaldehyds mit Blausäure in verdünnter Lösung[1]). — Die Angabe Fromm's[2]), in einem Bittermandelwasser, das nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches aus Wasser, Alkohol und Blausäure zusammengesetzt ist, werde das Maximum der Verbindungsfähigkeit zu *Benzylidencyanhydrin* bei einem Verhältnifs von 1 Thl. Cyanwasserstoff auf 7 Thle. Benzaldehyd erreicht, ist nach Schieber's Versuchen unrichtig. *Se.*

E. Erlenmeyer jun. Ueber die salzsauren Salze der Diphenyloxäthylaminbasen[3]). — Als Product der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll hatte Verfasser eine bei 129 bis 130° schmelzende Base kennen gelehrt[4]), welche er als Isodiphenyloxäthylamin bezeichnet, um dieselbe von dem bei 161° schmelzenden Diphenyloxäthylamin zu unterscheiden, welches Goldschmidt und N. Polonowska[5]) durch Reduction des Benzoinoxims bezw. Benzilmonoxims erhalten haben. Wie Söderbaum[6]) nachgewiesen hat, entsteht auch bei der letzterwähnten Reduction eine niedriger schmelzende Base in geringer Menge, von welcher Verfasser nachgewiesen hat[7]), dafs sie mit seiner bei 129 bis 130° schmelzenden Base identisch ist. Eine genaue Untersuchung der Krystallformen der salzsauren Salze dieser Basen unter verschiedenen Bedingungen stellte fest, dafs es entsprechend der Theorie von van 't Hoff zwei Basen der Formel $C_6H_5.CH(OH).CH(NH_2).C_6H_5$ giebt, von denen die eine bei 129 bis 130°, die andere bei 163° schmilzt. Das salzsaure Salz der ersteren krystallisirt aus Wasser in monoklinen Krystallen, aus Methylalkohol in charakteristischen sechsseitigen Blättchen, welche Methylalkohol enthalten und an der

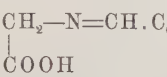
---

[1]) Apoth.-Zeitg. **12**, 571; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 976. — [2]) Apoth.-Zeitg. **12**, 254. — [3]) Ber. **30**, 1525—1527. — [4]) Ber. **28**, 1866. — [5]) JB. f. 1887, S. 956; f. 1888, S. 1342 f. — [6]) Ber. **28**, 2522. — [7]) JB. f. 1896, S. 1120.

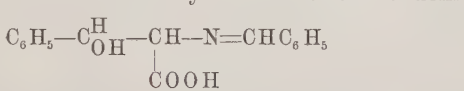
Luft rasch verwittern. Das Salz der hochschmelzenden Base vermag sowohl hexagonal als monoklin zu krystallisiren. *Hr.*

E. Erlenmeyer jun. Ueber die Bildung der Diphenyloxäthylaminbasen aus Benzaldehyd einerseits und Glycocoll resp. Benzylamin andererseits[1]). — Wie früher[2]) mitgetheilt, wirkt Benzaldehyd auf Glycocoll bei Gegenwart von alkoholischem Natron unter Bildung folgender Producte ein:

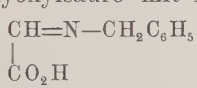
welche als Benzylidenderivate der Diphenyloxäthylaminbasen und der Phenyl-α-amidomilchsäure zu betrachten sind. Die eigenthümliche Reaction scheint auf folgende Weise zu Stande zu kommen. Die Benzylidenverbindung des Glycocolls:



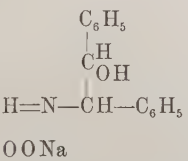
kann sich einerseits mit Benzaldehyd condensiren zu dem Körper:



andererseits aber durch Verschiebung der doppelten Bindung in eine Verbindung der Glyoxylsäure mit Benzylamin übergehen:



Unter den Versuchsbedingungen ist nun die CH_2-Gruppe dieser Benzylaminglyoxylsäure fähig, mit Benzaldehyd zu der alkoholähnlichen Verbindung:



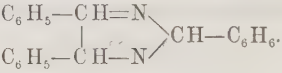
zusammenzutreten, welche in alkalischer Lösung in Glyoxylsäure und Diphenyloxäthylaminbase gespalten wird. Thatsächlich läfst sich die Bildung der Diphenyloxäthylaminbasen auch nachweisen, wenn direct Benzylamin auf Benzaldehyd einwirkt. In diesem Falle verläuft jedoch die Reaction nur sehr langsam. *Mg.*

---

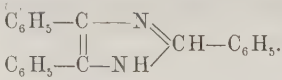
[1]) Ber. **30**, 1527—1531. — [2]) Ber. **28**, 1866.

Marcel Delépine. Hydrobenzamid, Amarin, Amarinhydrat und Lophin. Thermochemie[1]). — Delépine theilt über die Einwirkung von Ammoniak auf aromatische Aldehyde einige thermochemische Daten mit. Die Verbrennungswärme des Hydrobenzamids:

beträgt danach 2666,1 Cal. bei constantem Volumen, 2668,1 Cal. bei constantem Druck. Daraus ergiebt sich für die Bildungswärme von festem Hydrobenzamid die Formel: $C_{21} + H_{18} + N_2 = C_{21}H_{18}N_2 - 66{,}8$ Cal. Beim Erhitzen von Hydrobenzamid auf 130° während zweier Stunden entsteht nach Bertagnini das isomere Amarin von der Formel eines Triphenylglyoxalidins:

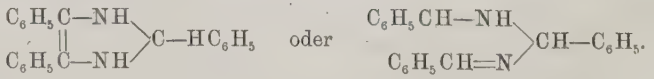


Delépine findet, dafs das nach der gewöhnlichen Vorschrift dargestellte Amarin, welches bei 100° schmilzt, $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthält. Das wasserfreie Amarin schmilzt bei 130 bis 131°. Auf das Uebersehen dieses Umstandes sind die Angaben von Claus[2]) über ein Isomeres des Amarins zurückzuführen. Die Bildungswärme des wasserfreien Amarins ergiebt sich gleich — 51,9 Cal., die des bei 100° schmelzenden gleich — 52,1 Cal., eine Differenz, welche das Zehnfache des wahrscheinlichen Versuchsfehlers beträgt. Das Lophin, durch Einwirkung von NH_3 auf eine alkoholische Lösung von Benzyl und Benzaldehyd nach Radziszewski erhalten, besitzt die Formel eines Triphenylglyoxalins:



Für seine Bildungswärme wurde aus der Verbrennungswärme der Werth — 55,3 Cal. abgeleitet. *Mg.*

Marcel Delépine. Einwirkung von Formaldehyd auf Amarin[3]). — Die folgenden Versuche sollten über die Frage entscheiden, ob dem Amarin die symmetrische oder unsymmetrische Formel zukommt:



---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 859—864. — [2]) JB. f. 1885, S. 940. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 864—865.

Im ersteren Falle sollten 1 Mol. Amarin. im letzteren 2 Mol. mit 1 Mol. Formaldehyd zusammentreten. Der Versuch ergab, dafs gleiche Moleküle eine lockere substitutionelle Verbindung von der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2.CH_2O$. bilden, welche, wie Amarin, unbasisch ist, bei 145° schmilzt und deren Formaldehyd von NH_3 auf dem Wasserbade quantitativ als Hexamethylenamin abgespalten wird. Diese Resultate erlauben keinen Schlufs zu ziehen auf die Constitution des Amarins, zeigen jedoch im Verhalten einen Unterschied zwischen Amarin und Hydrobenzamid, welch letzteres von Formaldehyd leicht in seine Componenten unter Bildung von Hexamethylenamin zerlegt wird. *Mg.*

H. Lloyd Snape u. A. Brooke. Laurent's Amaron[1]). — Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Magnesiumnitrid wurde eine Substanz gewonnen, welche möglicher Weise mit *Laurent's Amaron* identisch ist. Zur Feststellung dessen wurde Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mit Cyanammonium behandelt und das erhaltene *Benzoylazotid*. $C_{15}H_{12}N_2$ (Schmelzp. 202°), der Destillation bei 21 mm Druck unterworfen. Es gingen Cyanwasserstoff und andere leicht flüchtige Producte über; der Rückstand wurde aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt, um das Lophin zu entfernen. Man erhielt so feine Nadeln, welche dem Producte aus Benzaldehyd und Magnesiumnitrid in ihren Eigenschaften vollständig gleich waren und auch denselben Schmelzpunkt zeigten. Die Analyse dieses Amarons ergab die Formel $C_{14}H_{11}N$ (Laurent hatte offenbar ein unreines Product unter den Händen). Derselbe Körper entsteht auch in geringen Mengen beim Erhitzen von Benzoylazotid mit Aetzkali. Das Amaron ist identisch mit dem von Japp und Burton[2]) studirten *Tetraphenylazin*. *Sd.*

R. Gnehm und R. Schüle. Zur Kenntnifs des 2-5-Dichlorbenzaldehyds[3]). — Im Anschlufs an die frühere Mittheilung[4]) berichtet Verfasser über weitere Derivate des genannten Aldehyds. *2-5-Hexachlorhydrobenzamid* bildet sich bei der Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammon auf Dichlorbenzaldehyd. Alkoholisches Ammon bewirkt rascher die Umwandlung. Es krystallisirt aus Aceton in langen, seideglänzenden Nadeln, Schmelzp. 167°. *2-5-Dichlorbenzyliden-α-naphtylamin*. Aldehyd und α-Naphtylamin wurden in Alkohol gelöst und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct scheidet sich aus und wird nach dem Absaugen mehrmals aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt.

---

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 528—532. — [2]) JB. f. 1887, S. 1131 f. — [3]) Ann. Chem. **299**, 347. — [4]) Daselbst **296**, 62.

Es bildet gelbe, nadelförmige Krystalle, Schmelzp. 111 bis 112°. Kochende Säuren bewirken Spaltung. *2-5-Dichlorbenzyliden-di-β-naphtoläther* fällt nach kurzer Zeit als braunes, dickliches, nach einigen Stunden krystallinisch erstarrendes Oel aus, wenn man 4 ccm concentrirte Salzsäure zu einer abgekühlten Lösung von 2 g Aldehyd, 3,5 g β-Naphtol in 10 ccm Eisessig zutropft. Aus Eisessig krystallisirt der Aether in weifsen Prismen, Schmelzp. 205°, unter Zersetzung. *Polymerer 2-5-Chlorthiobenzaldehyd.* Wirkt Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur auf ein Gemisch von alkoholischer Salzsäure und Dichlorbenzaldehyd ein, so bildet sich nach einiger Zeit ein amorpher Niederschlag. Die Zusammensetzung desselben entspricht der eines Thioaldehyds. Derselbe konnte in krystallinischem Zustande nicht erhalten werden. Schmelzp. 194 bis 197°. *2-5-Dichlormandelsäurenitril.* Die Lösung der Bisulfitverbindung des Dichlorbenzaldehyds wurde mit der anderthalbfachen der theoretischen Menge concentrirter Cyankaliumlösung versetzt. Das nach kurzer Zeit in glänzenden, weifsen Blättchen auskrystallisirende Nitril wird mit Wasser gewaschen. Es löst sich leicht und ist mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Schmelzp. 93°. Dieses Nitril lässt sich nur durch vierstündiges Erhitzen auf 130° im geschlossenen Rohre mit concentrirter Salzsäure verseifen zur *2-5-Dichlormandelsäure*, die aus Wasser in glänzenden, weifsen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 84°. Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Aluminiumsulfat, Silbernitrat, Kupfersulfat keine, mit Baryumchlorid, Bleiacetat amorphe und mit Mercurinitrat gelatinöse Niederschläge. Alkoholische Cyankaliumlösung wirkt zwar auf Dichlorbenzaldehyd und auf 2-5-Dichlorbenzylidenanilin ein, aber es konnten keine krystallisirten Producte isolirt werden. *Di-p-diamido-2-5-dichlortriphenylmethan.* Die Condensation des Aldehyds mit Anilin zu dem Triphenylmethan geht vor sich beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade. Die Base krystallisirt aus Ligroin in warzenförmigen Lamellen. Schmelzp. 107°. Die alkoholische Lösung der Base verwandelt sich an der Luft in eine in durchfallendem Lichte roth, in auffallendem blau erscheinende Flüssigkeit. Das *Chlorhydrat* krystallisirt aus wässeriger Lösung in langen Nadeln. Das *Sulfat* ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Die anderen Salze sind in Wasser meist leicht löslich, concentrirte Salzsäure verändert die Base in ein dunkelgrünes Harz. Salpetersäure reagirt zwar heftig mit der Base, aber das gewünschte Resultat, die Substanz in ein Dichlorfuchsin überzuführen, wurde nicht erreicht. Die *Diacetylverbindung* der Base

krystallisirt aus Essigäther in weifsen Nadeln, Schmelzp. 212°. Dieselbe ist luftbeständig und erleidet beim Kochen mit verdünnten Säuren keine Spaltung. *2-5-Dichlortriphenylmethan.* Mit Hülfe von Schwefelsäure läfst sich Dichlorbenzaldehyd mit Benzol zu dem genannten Triphenylmethanderivat condensiren. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Prismen, Schmelzp. 87°. *2-5-Dichlorphenylditolylmethan* entsteht nach der gleichen Methode aus dem Aldehyd und Toluol, Schmelzp. 89°. *Einwirkung von 2-5-Dichlorbenzaldehyd auf Phenole. Dichlorbenzaldehyd und Phenol.* 2 g Aldehyd und 2,1 g Phenol wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. Nach wenigen Stunden fällt aus der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser eine harzige Substanz aus, die wahrscheinlich das Condensationsproduct enthält. Durch Umkrystallisiren desselben aus Alkohol konnten wohl rosettenartig gruppirte Krystalle erhalten werden, doch war der Schmelzpunkt nicht constant. Die alkoholische Lösung oxydirt sich leicht an der Luft zu einem schmutzig rothen Farbstoff. *o-Kresol* verhält sich ganz analog, desgleichen Resorcin. Die alkoholische Lösung des Condensationsproductes des letzteren färbt sich an der Luft blauroth und zeigt dann gelbe Fluorescenz. *Tetraäthyl-p_2-diamido-m_2-dioxy-2-5-dichlortriphenylmethan.* Durch Condensation von Dichlorbenzaldehyd und Diäthyl-m-amidophenol in Eisessiglösung mit Hülfe von Chlorzink bei 130° gelangt man zu der genannten Verbindung, die als ein amorphes, schwach röthlich gefärbtes Pulver erhalten wurde. Die Salze der Base krystallisirten ebenfalls nicht. Aus der Base läfst sich mittelst Schwefelsäure Wasser abspalten und die erhaltene Leukoverbindung geht bei der Oxydation mit Eisenchlorid in schwefelsaurer Lösung in das *2-5-Dichlorrosamin* über. Die Lösung erstarrt gallertartig, doch fällt auf Zusatz von Natriumnitrat in der Wärme das *Nitrat* aus, das sich in Wasser mit blaurother Farbe und gelber Fluorescenz löst. Alkalien fällen aus der Lösung das rothviolette Carbinol des Rosamins. Das *Sulfat* ist leicht in Alkohol löslich. *Verhalten des 2-5-Dichlorbenzaldehyds gegen Schwefelsäure.* Der Aldehyd löst sich in concentrirter und in rauchender Schwefelsäure mit orangegelber Farbe auf und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus. Beim Erwärmen auf 125 bis 130° bleibt ein grofser Theil des Aldehyds unverändert, während sich in kleiner Menge Dichlorbenzoësäure und eine Aldehydsulfosäure bildet. Bei höherer Temperatur wirkt eine anhydridreiche Schwefelsäure gleichzeitig oxydirend und substituirend unter Bildung von Benzoësulfosäuren ein. *Einwirkung von Chlorsulfonsäuren auf 2-5-Dichlorbenzaldehyd.*

5 g Aldehyd wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und mit 5 ccm Chlorsulfonsäure versetzt. Es bildet sich hierbei *Dichlorbenzalchlorid*, das aus Chloroform in Würfeln krystallisirt. Schmelzp. 42°. *Verhalten des Dichlorbenzaldehyds gegen Natriumsulfit.* Im geschlossenen Rohre bei 220° wurde nur ein kleiner Theil des Aldehyds in o-Dichlorbenzoësäure übergeführt. Nach dem D. R.-P. Nr. 91818 soll dagegen das o-ständige Halogen gegen die Sulfogruppe ausgetauscht werden können. *Einwirkung von Chlor auf Benzaldehyd-m-sulfosäure.* Das Sulfirungsgemisch wurde nach Zusatz von Wasser bei 50 bis 60° mit Chlor behandelt in Anwesenheit von Jod. Neben Dichlorbenzaldehyd wurde noch ein in Nädelchen krystallisirendes Natriumsalz isolirt, das neben Chlor noch Schwefel enthielt, aber wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht werden konnte. *Sulfirung von Tetramethyldiamido-2-5-dichlortriphenylmethan.* Ein Ersatz des Halogens durch die SO_3H-Gruppe mittelst Natriumsulfit fand weder bei der Base noch in dem entsprechenden Carbinol statt. Schwefelsäuremonohydrat verwandelt dagegen die Leukobase in Sulfosäuren und zwar erhält man ein Gemisch von Mono- und Disulfosäuren. Die Natriumsalze dieser Säuren lösen sich leicht in Wasser, desgleichen in Alkohol, Eisessig und heifsem Benzol. Durch Oxydation des Natriumsalzes der Leukosulfosäure in verdünnter salzsaurer Lösung mittelst PbO_2 entsteht ein Farbstoff, der sich in Wasser leicht mit blauer Farbe löst. Mineralsäuren verändern die Farbe durch Grün in Gelb. Verdünnte Natronlauge veranlafst nach einiger Zeit Entfärbung. Die auf Zusatz von Soda erhaltene Farbbase konnte aus Wasser nicht krystallisirt erhalten werden. *Darstellung von Benzaldehydsulfosäure und deren Derivaten.* Verfasser beschreibt nun die Darstellung der Sulfosäure aus dem o-Chlorbenzaldehyd mittelst Natriumsulfit. Das *Natriumsalz* krystallisirt aus Wasser in langen Prismen und löst sich leicht in Wasser und heifsem Alkohol. Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Kupfersulfat, Mercurichlorid und Bleiacetat keine Fällungen. Das *Baryumsalz* krystallisirt aus concentrirter Lösung in weifsen Nädelchen, die in heifsem Wasser leicht löslich sind. Durch vorsichtiges Zerlegen des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die freie Säure in Form eines dicken Syrups, aus dem selbst nach Monaten keine Krystalle sich ausscheiden. *Benzaldehyd-o-sulfosäurephenylhydrazon.* Sowohl die freie Sulfosäure als auch das Natriumsalz derselben reagiren mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Erstere giebt dabei die freie Hydrazonsulfosäure, die aus heifsem Wasser in langen, feinen,

zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 174,5°; letztere das Natriumsalz dieser Säure, das aus heifsem Wasser in kleinen gelben Nädelchen krystallisirt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Hydrazon mit dunkelgrüner Farbe auf. Da die freie Hydrazonsulfosäure gegen Soda sehr beständig ist, so vermuthet Verfasser in der Verbindung eine durch innere Anhydrisirung entstandene Substanz. *Natriumsalz des o-Sulfobenzaldoxims* krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Verfasser giebt der Verbindung die Trans-Form

$$SO_3Na \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\displaystyle OH \cdot N}{\overset{\displaystyle \cdot}{CH}}$$

Aus der Benzaldehyd-o-sulfosäure wurde eine Reihe von werthvollen Farbstoffen dargestellt. *Kb.*

R. Walther und O. Kausch. Beiträge zur Kenntnifs des p-Amidobenzaldehyds [1]). — R. Walther und Kausch untersuchten die Derivate des neuerdings technisch zugänglichen p-Amidobenzaldehyds, über welche bisher wenig bekannt ist. Der p-Amidobenzaldehyd krystallisirt aus Wasser in gelben Blättchen vom Schmelzp. 71°. Er verwandelt sich schnell in eine in fast allen Lösungsmitteln unlösliche Modification, welche auch in verdünnten Säuren sich schwer löst. Diese Anhydroverbindung oder polymere Substanz scheint sich bei manchen Reactionen wieder in den monomolekularen Aldehyd zurückzubilden. Sein Phenylhydrazon bildet bei 175° schmelzende gelbe Blättchen. Acetanhydrid bildet ein diacetylirtes Phenylhydrazon, gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 211°. Um eine Monoacetverbindung zu erhalten, mufs das Hydrazon mit Acetamid zum Sieden erhitzt werden (gelbe Blättchen vom Schmelzp. 155°). Die Benzoylverbindung des Hydrazons schmilzt bei 159 bis 160°. Benzyliden-p-amidobenzylidenphenylhydrazon (Schmelzp. 140°), o-Oxybenzyliden-p-amidobenzylidenphenylhydrazon (173 bis 174°) zeigen, dafs die Amidogruppe des Phenylhydrazons sich in normaler Weise mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd vereinigt. Parabenzylidenphenylhydrazonsulfocarbanil,

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH\!-\!N_2HC_6H_5 \\ NH \\ C_6H_5\!-\!NH \end{matrix}\!>\!C\!=\!S$$

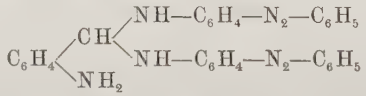
(Schmelzp. 220 bis 221°), entsteht durch Wechselwirkung des Hydrazons mit Phenylsenföl in Eisessig. Der Dibenzylidenphenyl-

[1]) J. pr. Chem. [2] **56**, 97—123.

hydrazonsulfoharnstoff entsteht, wenn das Phenylhydrazon des p-Amidobenzaldehyds im Einschlufsrohre fünf Stunden auf 80 bis 100° erhitzt wird (gelbliche Nadeln, 220°). Durch Einwirkung von Acetessigester auf Amidobenzaldehydphenylhydrazon wurde ein in dunkelrothen, metallisch glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper erhalten, welcher die Formel $C_{17}H_5N_3O$ zu besitzen scheint (Schmelzp. 195° aus Benzol). Paraamidobenzylidenanilin (gelbe Blättchen aus Aether, Schmelzp. 110°), mit HCl-Anilin oder auch mit freiem Anilin dargestellt, konnte mit CS_2 nicht in den erwarteten Sulfoharnstoff umgewandelt werden. Das schon bekannte p-Amidobenzaldoxim kann aus Amidobenzaldehyd und HCl-Hydroxylamin bequemer dargestellt werden als durch Reduction von Nitrobenzaldoxim, Schmelzp. 124° [1]). Durch Kochen von p Amidobenzaldehyd mit Hydrazinsulfat wird das Sulfat einer Base erhalten, welche bei 245° schmilzt, gelbe Nadeln (aus Alkohol) bildet und die Formel

$$\begin{array}{l} N{=}CH{-}C_6H_4NH_2 \\ | \\ N{=}CH{-}C_6H_4NH_2 \end{array}$$

besitzt. Die Vereinigung zweier Moleküle Amidoazobenzol auf 1 Mol. p-Amidobenzaldehyd führt zu einem in rothen Nadeln vom Schmelzp. 115° krystallisirenden Körper von der Formel:



welche selbst bei vorsichtiger Reduction in Anilin, p-Phenylendiamin und Amidobenzaldehyd gespalten wird. Von o- und m-Amidobenzaldehyd wird angegeben, dafs sie bei dem Versuch, die Diazoverbindungen zu erzeugen, unter N_2-Entwickelung in die Oxyaldehyde übergehen. Paraamidobenzaldehyd läfst sich dagegen diazotiren, wenn in die Suspension des Amidoaldehyds in reiner HCl ein Ueberschufs von HNO_2 oder $NaNO_2$ eingetragen wird. Der Versuch, das Hydrazin aus der Diazoverbindung herzustellen, scheiterte; dagegen entstand in normaler Weise mit Anilin eine Diazoamidoverbindung vom Schmelzp. 157° (röthlich gelbe Blättchen), mit p-Toluidin röthlichbraune Blättchen vom Schmelzp. 145°; von dem Einwirkungsproducte auf p-Phenylendiamin wird keine Formel angegeben, auch mit Phenylhydrazin wurde kein fafsbares Product erzeugt. Dagegen liefs sich p-Oxyazobenzaldehyd (Benzaldehydazophenol), Schmelzp. 195°, Dioxyazobenz-

[1]) Ber. **16**, 2001.

aldehyd [Benzaldehydazoresorcin (rothe Blättchen)] in üblicher Weise, Benzaldehydazosalicylaldehyd durch Kuppeln der Diazoverbindung in alkoholischer Lösung herstellen (gelbe Blättchen, Schmelzp. 180°). *Mg.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung von m-Nitro-p-dimethylamidobenzaldehyd[1]). D. R.-P. Nr. 92010. — Man nitrirt zu diesem Zweck den p-Dimethylamidobenzaldehyd mit Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung in der Kälte. Das Nitroproduct ist in organischen Solventien löslich und wird in gelben Nadeln vom Schmelzp. 102 bis 103° erhalten. *Ldt.*

Dieselbe. Darstellung von m-Nitro-o-chlor-p-dimethylamidobenzaldehyd[2]). D. R.-P. Nr. 90382. — Geschieht durch Nitriren des zu Grunde liegenden Aldehyds mittelst Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung in der Kälte. Das Nitroproduct schmilzt bei 122 bis 123°. *Ldt.*

Th. Posner[3]) versuchte vergeblich, den *o-Cyanbenzaldehyd* nach der von Reinglafs[4]) für die Darstellung von m- und p-Cyanbenzaldehyd angewendeten Methode, durch Oxydation von o-Cyanbenzylchlorid, welches er nach der Vorschrift von Gabriel und Otto[5]) durch Einleiten von Chlor in o-Tolunitril gewonnen hatte, mit Kupfernitrat darzustellen. Er fand, dafs die Isolirung des freien o-Cyanbenzaldehyds wegen der leichten Verseifbarkeit der Cyangruppe nicht gelingt, dagegen gelang es ihm, durch einstündiges Erhitzen von o-Cyanbenzalchlorid (9 g) mit der für 1 Mol. berechneten Menge (85 ccm 0,7fach normaler) absolut alkoholischer Hydroxylaminlösung in einer Druckflasche auf 100° das *o-Cyanbenzaldoxim*, $C_8H_6N_2O$, zu erhalten. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurden die beim Erkalten der Lösung sich ausscheidenden Krystalle auf dem Saugfilter mit eiskaltem Alkohol gewaschen, zur Entfernung des Salmiaks mit Wasser verrieben und aus Essigäther umkrystallisirt. So gewonnen, schmilzt das *o-Cyanbenzaldoxim* bei 173° und ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aceton und Aethylalkohol, leicht löslich in heifsem, weniger leicht löslich in kaltem Methylalkohol und schwer löslich in Essigäther. In Kalilauge löst es sich unter Ammoniakentwickelung und Umwandlung in Phtalimid. In Folge seines Verhaltens gegen Essigsäureanhydrid kommt dem o-Cyanbenzaldoxim die Syn-Configuration zu, indem es beim Kochen mit Essigsäure-

---

[1]) Patentbl. 18, 321. — [2]) Daselbst, S. 56. — [3]) Ber. 30, 1693. — [4]) JB. f. 1891, S. 657 f. — [5]) JB. f. 1887, S. 657 f.

anhydrid in das schon von Pinnow und Sämann[1]) beschriebene *o-Phtalonitril*, $C_8H_4N_2$, umgewandelt wird. Dasselbe krystallisirt in langen, farb- und geruchlosen, bei 140° schmelzenden, in kaltem Wasser und Ligroin schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslichen Nadeln, ist unzersetzt destillirbar und auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt lagert sich das o-Cyanbenzaldoxim in das isomere *o-Phtalonitrilamid (o-Cyanbenzamid)*, $C_8H_6N_2O$, um, welches, aus Essigäther krystallisirt, fast farblose oder hellgrüne, bei 203° schmelzende, in Wasser, Aether und Benzol nicht, in Aethyl- und Methylalkohol ziemlich, in Eisessig sehr leicht lösliche Krystalle bildet. In Alkali löst es sich sehr leicht unter Ammoniakabspaltung und Bildung von Phtalimid, und ebenso geht es auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid fast ausschliefslich in Phtalimid über. Es wurde nur eine ganz geringe Menge eines alkaliunlöslichen, bei 168 bis 169° schmelzenden Körpers erhalten, welcher wahrscheinlich ein Acetylderivat darstellt. *Wt.*

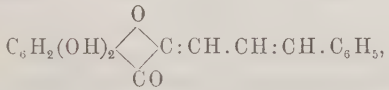
L. Gattermann u. J. A. Koch. Eine Synthese aromatischer Aldehyde[2]). — Die Darstellung von p-Tolylaldehyd aus Toluol gelingt mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Reaction in folgender Weise. In eine Mischung von Toluol (30 g), fein pulverisirtem, frisch bereitetem Aluminiumchlorid (45 g) und reinem Kupferchlorür (4 g) wird bei 20 bis 25° ein Strom von Kohlenoxyd und Salzsäure durch ein Gabelrohr geleitet. Das zähflüssige, dunkle Reactionsproduct wird auf zerkleinertes Eis gegossen. Die Aluminiumchloriddoppelverbindungen zersetzen sich unter Abscheidung einer leichtbeweglichen Oelschicht. Der entstandene Aldehyd wird mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat längere Zeit mit Natriumbisulfit geschüttelt und das ungelöst gebliebene Toluol von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Man setzt, wenn nöthig, Wasser zu, filtrirt und versetzt die wässerige Lösung bis zur alkalischen Reaction mit wasserfreiem Natriumcarbonat. Der nunmehr reine Aldehyd wird wieder mit Wasserdampf übergetrieben. Es liefsen sich so aus 30 g Toluol 20 bis 22 g eines Aldehyds erhalten, der als *p-Tolylaldehyd* anzusehen ist, da er bei der Oxydation ausschliefslich *p-Toluylsäure* lieferte. — Nach der beschriebenen Reaction lassen sich aus den drei *Xylolen*, aus *Aethylbenzol*, *Mesitylen* und anderen Körpern Aldehyde in guter Ausbeute erhalten. *Se.*

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de

[1]) JB. f. 1896, S. 1879. — [2]) Ber. **30**, 1622—1624.

Mulhouse in Thann im Elsafs. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Moschus. D. R.-P. Nr. 94019[1]). — *Methylbutylbenzaldehyd*, *Dimethylbutylbenzaldehyd* und *Methylmethoxylbutylbenzaldehyd* werden zu den entsprechenden Nitroaldehyden, Körpern von intensivem Moschusgeruch, nitrirt. Der *Dinitrodimethylbutylbenzaldehyd*, $C_6(CH_3)_2C_4H_(NO_2)_2COH$, weifse, lanzettförmige Blätter vom Schmelzp. 112 bis 113°, ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. *Se*,

R. Haller und St. v. Kostanecki. Ueber das 3-4-Dioxycinnamylidencumaranon[2]). — In ungesättigten Ketonen functionirt nicht nur die Gruppe C:O, sondern auch die ungesättigte Gruppe C:C als Chromophor. Mit Anhäufung solcher Gruppen wird die Farbe dieser Substanzen, als auch jene ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure und ihrer Ausfärbungen tiefer, wie sich aus einer eine Zusammenstellung der bekannten ähnlichen Körper enthaltenden Tabelle ergiebt. Die Verfasser suchten nun einen beizenziehenden Farbstoff, welcher die Chromophore CO.C:C.C:C enthält, darzustellen und condensirten Zimmtaldehyd mit 3-4-Dioxycumaranon in alkalischer Lösung. Das erhaltene *3-4-Dioxycinnamylidencumaranon*:



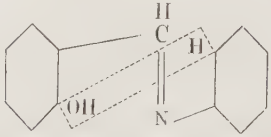
krystallisirt aus Eisessig in bräunlichgelben Nadeln, aus Alkohol in bräunlichgelben Blättchen, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe auflösen. In Alkalien löst sich die Substanz mit violetter Farbe auf; die Ausfärbungen auf mit Thonerde gebeiztem Stoff sind rothstichiger orange als die mit 3-4-Dioxybenzalcumaranon. Das *Diacetylproduct*, $C_{21}H_{16}O_6$, bildet lange, gelbe, bei 176° schmelzende Nadeln, welche unter dem Einflufs des Lichtes in eine hochschmelzende und schwer lösliche Verbindung übergehen. Das *3-4-Diäthoxycinnamylidencumaranon*, $C_{21}H_{20}O_4$, läfst sich durch Kochen der Muttersubstanz mit einer alkalisch-alkoholischen Lösung von Aethyljodid leicht in gelben, bei 123° schmelzenden Nadeln erhalten. *Sd.*

Fritz Blau. Zur Kenntnifs des Salicylaldehyds[3]). — Möhlau[4]) hat gefunden, dafs Salicylaldehyd und Anilin bei Gegenwart von Chlorzink Acridin liefern; Pictet[5]) erhielt durch pyrogene Reaction aus Benzylidenanilin Phenanthridin. Die Möglichkeit, dafs

---

[1]) Patentbl. **18**, 643. — [2]) Ber. **30**, 2947—2952. — [3]) Monatsh. Chem. **18**, 123—137. — [4]) JB. f. 1886, S. 893. — [5]) JB. f. 1889, S. 1045.

bei der Möhlau'schen Reaction ebenfalls Phenanthridin entsteht, veranlafste Verfasser zur Wiederholung der Versuche, die jedoch, da sie keine Resultate lieferten, insofern variirt wurden, als das sich primär bildende Condensationsproduct, das Salhydranilid, isolirt und dann mit Phosphorpentoxyd auf 180° erhitzt wurde. Dabei bildete sich unter Wasseraustritt nur Acridin:



das durch das Dihydroacridin vom Schmelzp. 169° identificirt wurde. Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als Condensationsmittel (bei 100°) führte zur Sulfosäure der o-Oxybenzylidenanilinsulfosäure, gelbliche, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Krystalle. Sie bildet sehr schwer lösliche, intensiv gelbe, leicht in Salze des Sulfosalicylaldehyds und des Anilins zersetzliche Salze. Die Säure krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das bei 130° entweicht. Es bildet sich nur ein Natriumsalz, das saure, ebenso nur das saure Baryumsalz; dagegen zwei Silbersalze mit und ohne Krystallwasser, die, frisch bereitet, leicht in einander übergehen. Durch Kochen mit Alkalien geht die Säure quantitativ in die Sulfosäure des Salicylaldehyds über. Die Säure wurde nicht kry-, stallisirt erhalten, dagegen ihr Natriumsalz in feinen Nadeln ebenso das Baryumsalz. Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen. Mit Phenylhydrazin erhält man eine Hydrazonsulfosäure oder vielmehr nur ihr Natriumsalz. Mit überschüssigem Silberoxyd auf dem Wasserbade erhitzt, oxydirt sich die Säure zur Sulfosalicylsäure, von welcher das Silbersalz, Natrium- und Bleisalz dargestellt wurden und so mit der schon anderweitig gefundenen Sulfosalicylsäure identificirt wurde; desgleichen durch die Schmelzpunkte ihrer Methyl- und Aethyläther, welche zu 65 und 62° gefunden wurden. Zur Constitutionsfrage konnte nur der negative Beweis erbracht werden, dafs sich die Säure nicht mit Azokörpern kuppelt, dafs also die Parastellung zur Hydroxylgruppe besetzt ist. Die Säure ist demnach als 1-2-5-Säure zu betrachten. Desgleichen natürlich auch die Sulfosäure des Aldehyds. *Ldt.*

P. Rivals[1]) bestimmte die *Verbrennungs- und Bildungswärmen einiger Derivate des Salicylaldehyds*. Er fand die Angabe von Piria, dafs das *Kaliumsalz des Salicylaldehyds*, $C_7H_6O_2.KOH$,

[1]) Compt. rend **124**, 368.

beim Erhitzen auf 120° im luftleeren Raume Wasser abspaltet und in das *Salz* $C_7H_5O_2K$ übergeht, bestätigt und bestimmte die Bildungswärme dieses Salzes: $C_7H_6O_2$ flüssig + KOH fest = $C_7H_5O_2K$. H_2O fest zu + 18,6 Cal. und: $C_7H_6O_2$ flüssig + KOH fest = $C_7H_5O_2K$ fest + H_2O fest zu + 21,5 Cal. Im Weiteren fand er, dafs das schon von Perkin beschriebene *Parasalicyl* sich neben *Acetosalicyl* bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylaldehyd bildet, und bestimmte das Molekulargewicht des bei 35° schmelzenden und bei 253° siedenden Acetosalicyls zu 164. Das Molekulargewicht des Parasalicyls entspricht der Formel $C_{14}H_{10}O_3$. Die Molekularverbrennungswärme des Parasalicyls wurde bei constantem Volumen zu 1589,7 Cal., bei constantem Druck zu 1590,3 Cal. und daraus die Bildungswärme, ausgehend von den Elementen des festen Parasalicyls, zu + 74,9 Cal. bestimmt, welches für die Bildung des Parasalicyls, ausgehend vom Aldehyd, $2C_7H_6O_2$ flüssig = $C_{14}H_{10}O_3$ fest + H_2O fest + 26,2 Cal. ergeben würde. Da nun bekanntlich alle einfachen oder gemischten Anhydride, ausgehend von den Componenten, unter Wärmeabsorption gebildet werden, mufs man die anormale Wärmeentwickelung bei der Bildung des Parasalicyls einer Aldolisation des gebildeten Dialdehyds zuschreiben. *Wt.*

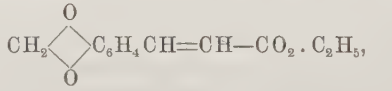
A. Reychler. Sur quelques dérivés de l'aldéhyde anisique[1]). — Die Reaction von Claisen, Darstellung von Zimmtsäure durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Essigester bei Gegenwart von Natrium, hat Reychler auf den Anisaldehyd ausgedehnt. Er fügte 1 Mol. Anisaldehyd zu 1 Mol. fein granulirtem Natrium, das mit überschüssigem Essigester bedeckt war. Die Temperatur ist am besten 15°. Nach 12stündigem Stehen fügt man verdünnte Essigsäure zu und destillirt die entstandene obere Schicht nach dem Waschen und Trocknen ab. Der so erhaltene *p-Methoxyzimmtsäureäther*:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\,.\,CO_2\,.\,C_2H_5\\OCH_3\end{matrix},$$

geht bei 315° über und bildet schwach gefärbte, bei 49° schmelzende, in Aether leicht lösliche Krystalle. Durch Verseifen erhält man die Säure. Das Dibromadditionsproduct des Aethers, weifse Krystalle vom Schmelzp. 114°, liefert bei mehrmaligem Kochen mit überschüssigem, alkoholischem Kali die *p-Methoxyphenylpropiolsäure*, $CH_3OC_6H_4-C\equiv C\,.\,CO_2H$, welche nach öfterem Reinigen bei 139° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist in Wasser

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 510—515.

schwer, in verdünntem Alkohol ziemlich löslich. Erhitzt man diese Säure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung mit Anilin, kocht dann noch einige Zeit, säuert nach dem Erkalten an, zieht mit Petroläther aus und unterwirft nun den Auszug der fractionirten Destillation, so geht bei 205 bis 212° eine rothe, fest werdende Substanz über, welche bei 28,5° schmilzt und grofse harte, in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich, in Aether leicht lösliche Krystalle bildet. In Aether bilden sich doppelbrechende Prismen. Die Substanz riecht nach Anisaldehyd und giebt mit Kupfer- und Silberlösungen Niederschläge, welche getrocknet schwach explodiren. Der Körper ist p-Methoxyphenylacetylen, $CH_3OC_6H_4-C{\equiv}CH$. Die Propiolsäure liefert bei dreistündigem Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 130° das Methylanisylketon, $CH_3OC_6H_4CO.CH_3$, das durch Uebertreiben mit Wasserdampf von dem Reactionsgemisch getrennt wird. Das Rohproduct bildet zwei Fractionen, von denen die eine noch den ungesättigten Körper enthält, während die andere reines Keton ist. Es bildet grofse doppelbrechende Tafeln vom Schmelzp. 38,5°. — Auch auf Piperonal wurde die Claisen'sche Reaction ausgedehnt und dabei der *Methylendioxyzimmtsäureäther*:



erhalten. Die Substanz ist löslich in Petroläther und Alkohol und schmilzt bei 65 bis 68°; bei der Destillation zersetzt sie sich, wobei ein bei 316 bis 320° siedender, in schönen Nadeln krystallisirender Körper entsteht, dessen Untersuchung noch im Gange ist. *Ldt.*

Chemische Fabrik auf Actien vorm. Schering. Darstellung von Protocatechualdehyd-m-äthyläther. D. R.-P. Nr. 90395[1]). — Behandelt man Brenzcatechinmonoäthyläther in alkalischer Lösung mit Chloroform, so entsteht einerseits m-Aethoxysalicylaldehyd und andererseits Protocatechualdehyd-m-äthyläther. Ersteren entfernt man durch Abtreiben mit überhitztem Wasserdampf. Der erhaltene Aether besitzt einen vanillinartigen Geruch. *Ldt.*

Carl Goldschmidt. Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten aus Protocatechualdehyddimethyläther und Opiansäure mit p-Phenetidin. D. R.-P. Nr. 92757[2]). — p-Phenetidin liefert mit dem ersten der beiden Körper (dem Methylvanillin)

[1]) Patentbl. **18**, 56. — [2]) Daselbst, S. 428.

bei etwa 110° *Methylvanillin-p-phenetidin*, $C_6H_3(OCH_3)_2(CH=NC_6H_4OC_2H_5)$ (krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, Schmelzp. 210°), mit Opiansäure bei etwa 120° *Opiansäure-p-phenetidin*, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)(CH=NC_6H_4OC_2H_5)$, vom Schmelzp. 175°. *Se.*

Carl Goldschmidt. Verfahren zur Darstellung eines Condensationsproductes aus Protocatechualdehyd und p-Phenetidin. D. R.-P. Nr. 92756 [1]). — Die vorgenannten Verbindungen condensiren sich bei etwa 120° zu *Protocatechualdehyd-p-phenetidin*, $C_6H_3(OH)_2(CH=NC_6H_4OC_2H_5)$, das mit 2 Mol. Wasser krystallisirt und bei 220° unter Zersetzung schmilzt. *Se.*

Société chimique des Usines du Rhône. Procédé de préparation des éthers méthylcarboniques de l'aldéhyde protocatéchique et de la vanilline. Franz. Pat. Nr. 259822 [2]). — Das den Gegenstand des Patentes bildende Verfahren besteht darin, dafs man Chlorameisensäure-Methyläther auf das Kaliumsalz des Protocatechualdehyds einwirken läfst und den entstandenen Methylcarbonsäureäther durch Behandlung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung und darauf folgendes Erhitzen mit einer Säure in *Vanillin* überführt. Als Nebenproduct bildet sich *Isovanillin*. *Se.*

F. v. Heyden Nachf. Zur Herstellung von Vanillin durch Elektrolyse. D. R.-P. Nr. 92007 [3]). — Mit überschüssigem Alkali (während oder vor der Elektrolyse) beschickte 15 proc. Lösung, am besten von Isoeugenol, in Form des Alkalisalzes (z. B. Natronsalzes), befindet sich in der Anodenzelle von der vortheilhaft 10- bis 20 proc. Natronlauge (oder Kalilauge bezw. entsprechendes Carbonat) enthaltenden Kathodenflüssigkeit getrennt. $ND_{100\,cm^2}$ etwa 13, bei 5 Volt 6 Amp. (die Zahlen können bedeutend schwanken). Badwärme zweckmäfsig 60°. Durch Probeentnahme an der Anode oder Titration an der Kathode wird der Gang der Elektrolyse verfolgt, nach deren Unterbrechung durch Aetherextraction und Bisulfitbehandlung das Vanillin vom noch übrigen Isoeugenol zu trennen und die alsdann mit letzterem beschickte Kathodenflüssigkeit zu neuer Elektrolyse an die Anode zu bringen ist. *Sch.*

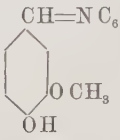
Haarmann u. Reimer in Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus i-Eugenol oder Eugenol. D. R.-P. Nr. 93938 [4]). — Beruht auf dem Kochen einer Natriumhydrat oder Erdalkalihydrat enthaltenden siedenden Lösung von *Isoeugenolnatrium* in Wasser mit Natriumsuperoxyhydrat. Eugenol wird

[1]) Patentbl. **18**, 428. — [2]) Monit. scientif. [4] **11**, Pat. 117. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 285. — [4]) Patentbl. **18**, 624.

zuvor nach dem Patent Nr. 57808 in Isoeugenolalkali übergeführt und dann ebenfalls mit Natriumsuperoxyd behandelt. *Se.*

Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon. Verfahren zur Trennung des Vanillins von m-Methoxysalicylaldehyd. D. R.-P. Nr. 92795 [1]). — Die Calcium-, Baryum-, Strontium-, Magnesium- und Zinksalze des *Vanillins* sind in Aether oder Alkohol leichter löslich wie die betreffenden Salze des *m-Methoxysalicylaldehyds*. Auf diesen Löslichkeitsunterschieden beruht das patentirte Trennungsverfahren, zu dem sich die Calciumsalze beider Verbindungen am besten eignen. *Se.*

Ch. Gafsmann. Sur la production de vanilline à l'aide de l'acide vanilloylcarbonique [2]). — Die Methode besteht darin, die Vanilloylcarbonsäure mit 2 Thln. Anilin bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung zu kochen und das entstehende Vanillinanilin,



durch Wasserdampf von überschüssigem Anilin zu befreien. Dann kocht man den Körper kurz mit 50proc. Schwefelsäure auf und extrahirt das entstandene freie Vanillin mit Aether. Auf dieselbe Weise läfst sich aus der Acetylvanilloylcarbonsäure Acetylvanillin darstellen. *Ldt.*

Chemische Fabrik von Heyden. Darstellung von Homologen des Vanillins. D. R.-P. Nr. 91170 [3]). — Man läfst nach der Reaction von Reimer-Tiemann Chloroform auf die Homobrenzcatechinäther, $C_6H_3OH(2)OAlk(1)CH_3(4)$, in alkalischer Lösung einwirken. Dadurch entstehen Aldehyde, welche die Aldehydgruppe hauptsächlich in der Parastellung zur Hydroxylgruppe haben, also die Constitution $C_6H_2OAlk(1)OH(2)CH_3(4)CHO(5)$ besitzen. Der Orthoaldehyd bildet sich fast gar nicht. Der so aus dem Isocresol, $(OCH_3.OH.CH_3)(1\text{-}2\text{-}4)$, erhaltene Aldehyd schmilzt bei 105°, derjenige aus Homobrenzcatechinäthyläther, $OC_2H_5.OH.CH_3(1\text{-}2\text{-}4)$, bei 91°. Diese Körper scheiden sich aus alkoholischen Lösungen in farblosen oder schwach gelben Schuppen oder Nadeln aus und haben einen sehr starken, vanilleähnlichen Geruch, so dafs sie als Riechstoffe verwandt werden können. *Ldt.*

[1]) Patentbl. **18**, 459. — [2]) Compt. rend. **124**, 38. — [3]) Patentbl. **18**, 57.

Carl Goldschmidt. Darstellung eines Condensationsproductes aus Vanilin und p-Phenetidin. D. R.-P. Nr. 91171 [1]). — Erhitzt man Vanillin mit p-Phenetidin auf 140° und giefst das Reactionsgemisch in verdünnte Salzsäure, so scheidet sich Vanillin-p-phenetidin, $C_6H_3OH.OCH_3.CH:N.C_6H_4.OC_2H_5$, als gelbes Pulver aus, das aus heifsem Wasser mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisirt und den Schmelzp. 97° hat. Es besitzt therapeutische Eigenschaften. *Ldt.*

Derselbe. Ueber Phenetidinderivate des Vanillins, Methylvanillins, Protocatechualdehyds und der Opiansäure [2]). — In der Hoffnung, ein Antineuralgicum mit stark hypnotischen Eigenschaften zu erhalten, wurden die genannten Verbindungen dargestellt und auf ihre physiologische Wirkung von F. Blum geprüft. — *Vanillin-p-phenetidin* wird dargestellt durch kurzes Erhitzen molekularer Mengen von Vanillin und p-Phenetidin im Oelbade auf 140°. Das aus heifsem Wasser umkrystallisirte Reactionsproduct enthält $3H_2O$ und bildet gelbe, filzige Nadeln vom Schmelzp. 97°, ist in Alkalien löslich, das Natriumsalz wird durch Aether aus der Lösung in Alkohol ausgefällt. Das Präparat riecht nach Vanille, hat bitteren Geschmack, ist ungiftig und besitzt antipyretische, antineuralgische und hypnotische Eigenschaften. Als Hypnoticum steht es zwischen Sulfonal und Lactophenin. — *Methylvanillin-p-phenetidin*, in gleicher Weise bereitet, ist in Wasser weniger löslich, schmilzt bei 210° und bildet gelbe, filzige Nadeln, welche $2H_2O$ enthalten. Seine hypnotischen Eigenschaften sind geringer als die der vorgenannten Substanz. — *Protocatechualdehyd-p-phenetidin* ist ein gelbes Pulver vom Schmelzp. 218°, enthält Krystallwasser und ist leicht in Wasser löslich, aber nicht sehr beständig. Von geringerer hypnotischer Wirkung als das Vanillinderivat. — *Opiansäure-p-phenetidin* scheidet sich beim Erkalten aus, wenn molekulare Mengen von Opiansäure und p-Phenetidin während fünf Minuten mit Alkohol gekocht werden. Es krystallisirt aus Alkohol in weifsen Blättchen. Schmelzp. 175°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalicarbonaten, wird durch Säuren gelb gefärbt, hat hypnotische Wirkung. *Hr.*

L. Rousset. Ueber die Anwendung der Perkin'schen Reaction auf einige Aldehyde der Naphtalinreihe [3]). — Der Aldehyd wurde mit 3 Thln. des angewendeten Säureanhydrids, sowie mit 1 Thl. des Natriumsalzes der Säure auf 180° erhitzt. Das Re-

[1]) Patentbl. **18**, 188. — [2]) Chemikerzeit. **21**, S. 264. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 812—816.

actionsproduct wurde mit Aether aufgenommen. In dem Aether waren dann aufser den entstandenen Säuren die neutralen Körper vorhanden, die sich durch Behandeln mit Soda von ersteren trennen liefsen. Aus α-Naphtoëaldehyd wurde mit Acetanhydrid und Natriumacetat *α-Naphtylacrylsäure* vom Schmelzp. 205° erhalten, die beim Erhitzen nicht in Naphtyläthylen übergeht. Analog wurde mit Propionsäure *α-Naphtylpropen*, $C_{10}H_7CH{=}CHCH_3$, erhalten, das bei 10 mm Druck bei 137 bis 138° siedet und dessen rothe Nadeln des Pikrats bei 110° schmelzen. Daneben entsteht auch *α-Naphtylpropencarbonsäure*:

$$C_{10}H_7CH:C.CH_3$$
$$\qquad\qquad\quad|$$
$$\qquad\qquad CO_2H$$

weifse Nadeln vom Schmelzp. 151°. Aus Methoxynaphtoëaldehyd geht mit Essigsäure in *Methoxynaphtylacrylsäure-1-4* über, die bei 214° schmilzt. Mit Propionsäure wurde das *Anethol der Naphtalinreihe* (Methoxynaphtylpropen-1-4) als ein nelkenartig riechendes Oel erhalten, das unter 9 mm Druck bei 170 bis 171° siedet und ein in rothen Nadeln krystallisirendes Pikrat vom Schmelzp. 120° giebt. Analog dargestelltes *Aethoxynaphtylpropen* siedet unter 9 mm Druck bei 177 bis 178°, sein Pikrat schmilzt bei 137 bis 138°. Die *β-Naphtylacrylsäure* entsteht aus β-Naphtoëaldehyd weit schwieriger und hat den Schmelzp. 196°. Der Methoxynaphtoëaldehyd-2 gab keine Acrylsäure und keinen Kohlenwasserstoff. *Mr.*

Ketone.

Th. Zinke. Ueber Nitroketone, Oxyketone, Ketochloride und Ketobromide[1]). — Die Constitutionsformeln der in der Ueberschrift genannten Verbindungen werden vom Verfasser auf Grund von früher in Gemeinschaft mit Schneider und Wiederhold ausgeführten Untersuchungen eingehend erörtert. *Kb.*

M. Nencki. Ueber organische Synthesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittelst Eisenchlorid[2]). — Zur Synthese mittelst Eisenchlorid eignen sich nur halogensubstituirte Verbindungen. Für die meisten Synthesen ist auf 1 Aeq. des Phenols oder des Kohlenwasserstoffs 1 Aeq. Eisenchlorid nöthig. In einigen Fällen genügt ein minimaler Zusatz von Eisenchlorid. Für mehratomige Phenole sind von dem Halogenradical so viel bezw. mehr Aequivalente, als das Phenol Hydroxyle enthält, anzuwenden. Die

[1]) J. pr. Chem. 56, 157. — [2]) Ber. 30, 1766—1768.

Halogenradicale geben mit Kohlenwasserstoffen bessere Ausbeuten, als mit Phenolen oder Carbonsäuren, die Säurechloride reagiren glatter, als die Chloralkyle. Eigenthümlicher Weise entstehen durch die Wirkung des Eisenchlorids aus Säurechloriden und einigen Phenolen nicht Mono-, sondern Diketone. So lassen sich aus Resorcin bezw. Pyrogallol das *Resodiacetophenon*, $C_6H_2(COCH_3)_2(OH)_2$, und das *Gallodiacetophenon*, $C_6H(COCH_3)_2(OH)_3$ [1]), erhalten. *Se.*

M. Nencki und E. Stöber. Ueber die Einwirkung der Säurechloride auf Benzol und die einatomigen Phenole bei Gegenwart von Eisenchlorid [2]). — Beim Eintragen von sublimirtem Eisenchlorid (7 Thle.) in ein Gemisch von Benzol (5 Thle.) und Benzoylchlorid (7 Thle.) entsteht unter lebhafter Entwickelung von Salzsäure *Benzophenon*. Ebenso entsteht *Acetophenon* aus Benzol und Acetylchlorid beim Eintragen von Eisenchlorid. Die stürmische Reaction läfst sich durch Verdünnen der Flüssigkeit mit etwas Schwefelkohlenstoff mäfsigen. Die Säurechloride reagiren bei Gegenwart von Eisenchlorid ebenfalls mit Phenolen. So entsteht aus Acetylchlorid und Phenol auf Zusatz von Eisenchlorid *p-Oxyacetophenon* [3]). Aus o-Kresol und Acetylchlorid läfst sich auf dieselbe Weise das bereits von Klingel [4]) dargestellte *Methyloxyacetophenon*, $[CH_3:OH:CH_3CO = 1:2:5]$, vom Schmelzp. 104° erhalten. Das isomere, aus m-Kresol und Acetylchlorid gewonnene Acetoketon schmilzt bei 126° und hat die Structur

$$C_6H_3.\underset{1}{CH_3}\underset{2}{(OH)}.\underset{3}{COCH_3}.\quad \underset{1:3:6}{}$$

Aus Phenol und Benzoylchlorid läfst sich auch durch Erwärmen bei Gegenwart von Eisenchlorid kein Oxybenzophenon, sondern nur der *Benzoësäurephenolester* erhalten. Aus p-Chlorphenol (6 Thle.), Acetylchlorid (8 Thle.) und Eisenchlorid (8 Thle.) bildet sich das *p-Chloroxyacetophenon* (glänzende Krystallschuppen vom Schmelzp. 55°), aus o-Chlorphenol und Acetylchlorid auf ähnliche Weise das *o-Chloroxyacetophenon* (Krystallnadeln vom Schmelzp. 96°). Aus o-Chlorphenol (5 Thle.), Benzoylchlorid (6 Thle.) und Eisenchlorid (6 Thle.) wurde das *Chloroxybenzophenon* dargestellt. Auf *Salicylaldehyd* (4 Thle.) wirkt Eisenchlorid (1 Thl.) unter Bildung eines bereits von Bourquin [5]) beschriebenen rothen Farbstoffes, $C_{14}H_{10}O_3$, ein. *Se.*

---

[1]) P. Crépieux, Bull. soc. chim. [3] **6**, 151. — [2]) Ber. **30**, 1768—1772. — [3]) JB. f. 1885, S. 1640. — [4]) In der im JB. f. 1885, S. 1640—1642 erwähnten Abhandlung. — [5]) JB. f. 1884, S. 1039 f.

A. Collet. Einwirkung halogenirter Säurechloride auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid [1]). — Bei diesem Vorgange wurden stets halogenirte Ketone erhalten. Es war trotz allen Abänderungen der Versuchsbedingungen nicht möglich, die Substitution des nicht an CO gebundenen Halogenatomes durch Phenyl zu bewerkstelligen. I. Bromacetylchlorid giebt *Monobrommethylphenylketon* vom Schmelzp. 50°. II. α-Brompropionylchlorid giebt *Bromäthylphenylketon*, $CH_3CHBr.CO.C_6H_5$, ein fast farbloses Oel, welches unter 20 mm Druck bei 135 bis 137°, unter gewöhnlichem Druck bei 245 bis 250° siedet, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und das spec. Gew. 1,439 bei 0° besitzt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Mit alkoholischem Ammoniak giebt das Bromäthylphenylketon das von Kolb [2]) aus dem Monobromphenylaceton erhaltene *Dimethyldiphenylpyrazin* [3]), $(CH_3)_2(C_6H_5)_2C_4N_2$, welches bei 124 bis 125° schmilzt und ein gelblich orangefarbenes Platinchloriddoppelsalz liefert. Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf das Bromäthylphenylketon entsteht das bei 238 bis 240° schmelzende *Methylphenylglyoxim*, $CH_3C(NOH)C(NOH)C_6H_5$. Mit aromatischen Aminen reagirt das Keton nach folgender Gleichung: $CH_3CHBrCOC_6H_5 + 2NH_2C_6H_5 = CH_3CH(NHC_6H_5)COC_6H_5 + C_5H_5NH_2.HBr$. Folgende Körper wurden auf diesem Wege erhalten: *Aethylphenylketonanilid*, $CH_3CH(NHC_6H_5)COC_6H_5$, gelbe, bei 98° schmelzende Nadeln, giebt ein *Hydrochlorid*, ein weifses, durch heifses Wasser zersetzliches Pulver; ein *Hydrobromid*, von gelblicher Farbe, wird in gleicher Weise durch heifses Wasser zersetzt. Das Anilid giebt beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid ein *Acetylderivat* in gelben, bei 55° schmelzenden Krystallen, unlöslich in Wasser, sehr löslich in organischen Lösungsmitteln. Das *Benzoylderivat*, glänzende farblose Krystalle vom Schmelzp. 103 bis 104°, verhält sich in gleicher Weise. Das durch Einleiten nitroser Dämpfe in eine Suspension des Ketons in Alkohol entstehende *Aethylphenylketonnitrosoanilid*, $CH_3CH(NC_6H_5NO)COC_6H_5$, bildet gelbe, bei 75° schmelzende Krystalle, welche die Liebermann'sche Reaction geben. *Aethylphenylketonmethylanilid*, $CH_2CH[N.C_6H_5.CH_3]COC_6H_5$, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 48°. *Aethylphenylketon-o-toluid*, farblose, dünne Nadeln, Schmelzp. 89 bis 90°. *Aethylphenylketon-p-toluid*, gelbe Nadeln, Schmelzp. 90 bis 91°. *Aethylphenylketon-m-xylid*, feine, farblose

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 66—80. — [2]) JB. f. 1896, S. 1843. — [3]) Im Original „dimethyldiphénylparadiazine".

Nadeln, Schmelzp. 161 bis 161,5°, wenig löslich in Alkohol von 93°. *Aethylphenylketon-α-naphtalid* und *Aethylphenylketon-β-naphtalid* bilden gelbe Pulver, das erste bei 161 bis 163° schmelzend, das zweite bei 120 bis 121°. — Bei Einwirkung der aromatischen Amine auf das monobromirte Aethylphenylketon bei ihren Siedetemperaturen entstehen Indolderivate. *Methylphenylindol* bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 91 bis 92°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol. *Methylphenyl-o-toluindol*, farblose, zu Warzen vereinigte Nadeln, Schmelzp. 92 bis 94°. — Das durch directe Bromirung von Aethylphenylketon entstehende Bromderivat ist mit dem beschriebenen, in der α-Stellung bromirten Keton identisch. — III. α-Brombutyrylchlorid. Das Product der Einwirkung ist das früher [1]) beschriebene *Monobrompropylphenylketon*, dessen Untersuchung in gleicher Weise wie die des Monobromäthylphenylketons durchgeführt worden ist. Mit alkoholischem Ammoniak giebt dasselbe *Diäthyldiphenylpyrazin* [2]), $(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2C_4N_2$, farblose, in Wasser unlösliche Krystalle, Schmelzp. 140°. Mit Hydroxylamin entsteht *Aethylphenylglyoxim*, $C_2H_5.C(NOH)C(NOH)C_6H_5$, farblose Krystalle, Schmelzp. 204 bis 206°. Aufser den a. a. O. beschriebenen Derivaten sind noch folgende dargestellt worden: *Propylphenylketon-m-xylid*, farblose Krystalle. Schmelzp. 106 bis 107°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. *Propylphenylketon-β-naphtalid*, feine, glänzende, farblose Nadeln, Schmelzp. 151 bis 152°, löslich in Alkohol. *Propylphenylketon-α-naphtalid*, gelbes, amorphes Pulver, Schmelzp. 137 bis 138°, in siedendem Alkohol wenig löslich. — IV. α-Bromisobutyrylchlorid. Das Product der Reaction, destillirt zwischen 135 und 145° unter 20 bis 25 mm Druck. Es ist eine gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Das durch directe Bromirung des *Isopropylphenylketons* erhaltene *Bromderivat* ist ein schwach gelbliches Oel, welches unter 30 mm Druck zwischen 146 bis 148° fast ohne Rückstand übergeht. Spec. Gew. bei 0° 1,379. Es giebt mit Anilin das *Isopropylphenylketonanilid*, $C_3H_6(NHC_6H_5)COC_6H_5$, gelbe, bei 136 bis 137° schmelzende Nadeln. Das Hydrochlorid dieses Anilids ist ein weifses, durch heifses Wasser zersetzliches Pulver. — V. β-Chlorpropionylchlorid. Das Product der Reaction ist eine chlorhaltige, farblose Flüssigkeit, welche durch Ueberführen in das Anilid, $CH_2(NHC_6H_5)CH_2COC_6H_5$, Schmelzp. 111 bis 112°, als *β-Monochloräthylphenylketon* charakterisirt wurde. *Hr.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 1100—1103. — [2]) Im Original „diéthyldiphénylparadiazine".

A. Collet[1]) untersuchte die *Einwirkung von Chloracetylchlorid auf einige aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Er fand, dafs bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid (70 bis 75 g) auf ein Gemisch von Chloracetylchlorid (50 g) und Benzol (200 g)[2]), sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei der Siedetemperatur des Benzols, stets *Monochloracetylbenzol* in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 57 bis 58° erhalten wird. Das Monochloracetylbenzol wird beim Erhitzen mit Benzol und Aluminiumchlorid nicht weiter angegriffen; erhitzt man aber ein Gemisch von Monochloracetylbenzol (10 g) im Glycerinbade mit Toluol (150 g) und Aluminiumchlorid (20 g), so entsteht *Methyldesoxybenzoin*, $C_6H_5COCH_2C_6H_4CH_3$, in kleinen, farblosen, in Alkohol löslichen, bei 84 bis 85° schmelzenden Nadeln. Bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid (50 g) auf Toluol (200 g) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (65 bis 70 g) bei gewöhnlicher Temperatur wird *p-Monochloracetyltoluol*, $CH_3C_6H_4COCH_2Cl$, in farblosen, bei 55,5 bis 56° schmelzenden Krystallen erhalten, welches beim Erhitzen mit alkoholischer Kaliumacetatlösung den lange, farblose, bei 83 bis 83,5° schmelzende, in Alkohol lösliche Nadeln darstellenden *p-Toluylcarbinolessigäther*, $CH_3C_6H_4COCH_2COOCH_3$, und beim Erhitzen mit Anilin das in gelblichen, bei 118 bis 120° schmelzenden Blättchen krystallisirende *Methyl-p-tolylketonanilid*, $CH_3C_6H_4COCH_2NHC_6H_5$, liefert. Läfst man Chloracetylchlorid auf siedendes Toluol einwirken, oder erhitzt man p-Chloracetyltoluol (10 g) im Glycerinbade mit einem Ueberschufs von Toluol (200 g) und Aluminiumchlorid (20 g), so wird *Desoxytoluoin*, $CH_3C_6H_4COCH_2C_6H_4CH_3$, gebildet, welches in farblosen, in Alkohol löslichen, bei 97 bis 98° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das bei der Einwirkung von in Schwefelkohlenstoff aufgeschlemmtem Aluminiumchlorid (25 g) auf ein Gemisch von p-Xylol (25 g) und Chloracetylchlorid (27 g) entstehende *Monochloracetyl-p-xylol*, $(CH_3)_2C_6H_3COCH_2Cl$, bildet in Alkohol und Benzol lösliche, bei 31 bis 32° schmelzende Krystalle. In gleicher Weise entstand bei der Einwirkung eines Gemisches von Chloracetylchlorid (24 g) und Mesitylen (25 g) auf in einem Ueberschufs von Schwefelkohlenstoff aufgeschlemmtes Aluminiumchlorid (25 g) das farblose, in Alkohol lösliche, bei 68,5° schmelzende Krystalle darstellende *Chloracetylmesitylen*, $(CH_3)_3C_6H_2COCH_2Cl$. Endlich wurde beim Behandeln einer Lösung von Di-

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 506. — [2]) Siehe auch Friedel und Crafts, JB. f. 1877, S. 320 f.; f. 1884, S. 528 f.

phenyl (10 g) in einem Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid (10 g) und Chloracetylchlorid (8 g) *p-Monochloracetyldiphenyl*. $C_6H_5C_6H_4COCH_2Cl$, als gelbliches, krystallinisches, in Alkohol lösliches, bei 122 bis 123° schmelzendes Pulver gewonnen. *Wt.*

L. Bouveault[1]) wies in einer Notiz über die *Anwendung der Methode von Friedel und Crafts*[2]) *zur Darstellung aromatischer Acetone und Aldehyde darauf hin*, dafs ihm die Darstellung von *Acetophenon*, *p-Acetyltoluol*, *Acetyl-m-xylol*, *Isovalerylbenzol*, *Acetylcymol*, *Propionylcymol*, *Butyrylcymol*, *Acetylanisol*, *Butyrylanisol*, *Acetylveratrol*, *Methylacetylthymol* stets in der Weise gut gelungen ist, indem er auf ein Gemisch von 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs oder Phenoläthers mit 1 Mol. Aluminiumchlorid etwas weniger als 1 Mol. des Säurechlorids Tropfen für Tropfen einwirken liefs. Zur Beendigung der Reaction wurde vorsichtig erwärmt, das Reactionsproduct dann in kaltes Wasser gegossen, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und schliefslich unter vermindertem Druck rectificirt. *Wt.*

D. Vorlaender. Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Ketone[3]). — Verfasser stellt einige Beobachtungen zusammen, die auf das verschiedene Verhalten einander nahestehender Ketone und auf scheinbare Abweichungen von jener Regel hinweisen, nach der in Ketonen nur das dem Carboxyl benachbarte Methylen mit Benzaldehyd reagiren soll. *Vergleich aliphatischer und hydrocyklischer Ketone.*

Diäthylketon, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.CO.CH_2 \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$, und *Ketopentamethylen*, $\begin{matrix} CH_2\text{———}CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2.CO.CH_2 \end{matrix}$,

geben mit 2 Mol. Benzaldehyd keine analogen Verbindungen[4]), da aus ersterem ein gesättigtes Hydropyronderivat, aus letzterem eine Dibenzalverbindung entsteht. Aehnlich unterscheidet sich

Di-n-propylketon, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ CH_2.CO.CH_2 \end{matrix}$ $\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$, von *Suberon*, $\begin{matrix} CH_2\text{———}CH_2 \\ CH_2 \quad\quad CH_2 \\ CH_2CO.CH_2 \end{matrix}$.

Verfasser glaubt auf Grund noch anderer in der Abhandlung angegebener Beispiele annehmen zu können, dafs die Benzaldehydreaction die An- oder Abwesenheit des Restes $CH_2.CO.CH_2$ in einem Keton als ringbildenden Bestandtheil bestätigen kann. Dipropylketon, Benzaldehyd, Alkohol, Wasser und 10 proc. Natronlauge wurden 30 Tage unter öfterem Schütteln zusammengestellt.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 1020. — [2]) JB. f. 1877, S. 320 f. — [3]) Ber. **30**, 2261. — [4]) JB. f. 1896, S. 1747.

Das ausgeschiedene Oel wurde mit Aether extrahirt und nach dem Abdestilliren des letzteren der fractionirten Destillation unter 40 mm Druck unterworfen. I. Fraction von 100 bis 147° bestand aus Benzaldehyd, II. Fraction von 150 bis 170° enthielt wenig Benzaldehyd, III. Fraction von 170 bis 190° enthielt ein Oel von der Zusammensetzung des *Benzaldipropylketons*,

$$C_6H_5CH.C.CO.CH_2$$
$$\quad\quad\quad

hydroresorcylsäure[1]) vgl. l. c. Aus dem Ester kann auch die zweibasische *Hydroresorcylsäure* dargestellt werden, wenn man die Lösung des Esters in überschüssiger, alkoholisch-wässeriger Kalilauge etwa zehn Tage stehen läfst, den Alkohol verdunstet und die Säure mit verdünnter Schwefelsäure fällt. Die alkoholische Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid dunkelbraun und auf Zusatz von Wasser blauviolett gefärbt. Die Säure schmilzt bei 124° unter Abgabe von Kohlensäure und geht in *Phenyldimethylhydroresorcin* über, Schmelzp. 190 bis 192°. Letzteres zeigt die Eisenchloridreaction nicht mehr. *Pinakolin* und *Pinakon.* Pinakolin vereinigt sich leicht mit Benzaldehyd zu dem schön krystallisirenden Benzalpinakolin (vgl. diesen JB., S. 2149). Pinakon reagirt dagegen nicht mit dem Aldehyd. Ferner sind noch einige Versuche angegeben, bei denen Pinakon Umlagerung in Pinakolin erleidet. *Complexe Benzaldehydverbindungen.* Benzaldehyd und Methyl-n-propylketon verbinden sich zu einem bei 197° schmelzenden, aus Alkohol in feinen, weifsen Nadeln krystallisirenden Körper. Die Benzaldehydverbindung eines im Acetonöl enthaltenen unbekannten Körpers schmilzt bei 233°. Benzaldehyd und Phoron oder Mesityloxyd vereinigen sich in Gegenwart von Natron zu amorphen complexen Verbindungen. *Kb.*

A. Hantzsch und E. von Hornbostel. Zur Isomerie der Anile und Hydrazone[2]). — Die Autoren versuchen, die Isomerie der beiden von Möhlau und Hornbostel entdeckten Condensationsproducte von Acetessigester und Benzylamin aufzuklären[3]). Beide besitzen die Formel $C_{13}H_{17}NO_2$, das primär gebildete α-Derivat, Schmelzp. 79 bis 80°, geht beim Schmelzen über in das β-Derivat, Schmelzp. 21 bis 21,5°, leicht löslich, im Licht sich zu dem α-Derivat zurückisomerisirend. Ihr chemisches Verhalten war gleich und bot keinen Anhalt, zu entscheiden, ob structurisomere, kohlenstoffstereoisomere, oder stickstoffstereoisomere Körper vorliegen. Bei keiner weiteren Condensation von Benzylamin und Acetessigester ähnlichen Ketonen konnten zwei Condensationsproducte aufgefunden werden; bei den dialkylirten Acetessigestern trat überhaupt keine Condensation ein, wohl wegen der reactionshemmenden Wirkung der Methylgruppen. Benzylamin condensirt sich mit Benzoylessigester z. B. zu einem Körper $C_{18}H_{19}NO_2$ vom Schmelzp. 68°, mit Acetophenon zu einer Verbindung $C_{15}H_{15}N$ vom Schmelzp. 43 bis 44°, mit Benzophenonchlorid zu einer Verbindung vom Schmelzp. 64° ($C_{20}H_{17}N$), mit Anisylphenylketon-

[1]) Ann. Chem. **294**, 297, 311. — [2]) Ber. **30**, 3003—3009. — [3]) Ber. **27**, 3376.

chlorid zu $C_{15}H_{20}N_2O_2$. Dagegen entsteht aus Diphenylhydrazin und Acetessigester ein unscharf bei 120 bis 135° schmelzendes α-Derivat, welches beim Schmelzen in eine ölige β-Modification übergeht. Beide Modificationen zeigen ähnliche Uebergänge in einander wie die oben erwähnten Isomeren aus Benzylamin und Acetessigester. *Mg.*

Edward Kremers u. Oswald Schreiner. Anwendung der Carvoximmethode zur quantitativen Bestimmung von Carvon im verfälschten Krauseminzöl [1]). — Eine Methode, die Verfasser zur Bestimmung von Carvon in ätherischen Oelen ausgearbeitet haben (vgl. Pharmaceutical Review 1896, S. 76) und die in Bildung von Carvoxim durch Hydroxylamin, Abtreiben der flüchtigen Oele mit Wasserdampf und Wägen des getrockneten Rückstandes besteht, wurde angewandt, um ein Gemisch von 50 Proc. Krauseminzöl, 33 1/3 Proc. Cedernholzöl und 16 2/3 Proc. Gurjanbalsamöl zu analysiren. Dieses Gemisch entspricht den Anforderungen der amerikanischen Pharmakopöe in Bezug auf Dichte und Drehung. Durch Ermittelung des Carvongehaltes mit Hülfe der Methode der Verfasser kann aber die Verfälschung bestimmt werden. Verfasser theilen die Resultate in einer Tabelle mit. In Folge der Schwerflüchtigkeit der in den Zusätzen anwesenden Sesquiterpene, deren Reste die Krystallisation des Carvoxims erschweren, sind die Resultate etwas zu niedrig, indefs befriedigend. *Bl.*

N. Zelinsky. Ueber Semicarbazone cyklischer Ketone [2]). — Mit dem von Thiele vorgeschlagenen Reagens auf Ketone, dem Semicarbazid [3]), hat Verfasser eine Reihe von Ketonen in Semicarbazone übergeführt. Die Verbindungen entstehen sehr leicht, wenn man das aus 20 g Semicarbazidchlorhydrat, 20 g Kaliumacetat und 60 g Wasser bestehende Reagens in mäfsigem Ueberschufs dem Keton zusetzt. In der Kälte erfolgt beim Schütteln die Abscheidung der in Wasser schwer löslichen Semicarbazone, die dann aus reinem Methylalkohol umkrystallisirt werden. Mit der Untersuchung dieser Semicarbazone sucht Verfasser zunächst zu ermitteln, in welcher Weise sich die Isomerie in der Constitution von Ketonen verschiedener Cyklen in den ihnen entsprechenden Semicarbazonen äufsert. Aus einer Zusammenstellung der Schmelzpunkte von 14 Semicarbazonen lassen sich zwar keine grofsen Unterschiede erkennen, aber die vorhandenen genügen immerhin zur Charakterisirung der einzelnen Verbindungen. Am

[1]) Pharmaceutical Review 1896. November; Ref.: Chem. Centr. 68. II, 146. — [2]) Ber. 30, 1541. — [3]) Ber. 27, 32.

Schlufs ist noch die Methode angegeben, durch welche die stereoisomeren Semicarbazone aus *αα-Dimethylketopentamethylen* und aus *αα-Dimethylketohexamethylen* dargestellt wurden. *Kb.*

A. Collet. Ueber einige bromirte Ketone[1]). — Die vom Verfasser angeführten Ketone sind in derselben Weise wie die früher beschriebenen[2]) aus den Chloriden bromirter Säuren und einem Kohlenwasserstoff mit Hülfe von Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt worden. I. *p-Brompropionyltoluol*, $CH_3.C_6H_4.CO.CHBr.CH_3$, wurde erhalten aus 50 g α-Brompropionylchlorid, 200 g Toluol und 70 g Aluminiumchlorid. Die Ausbeute betrug 45 g. Es bildet kleine, glänzende Blättchen, Schmelzp. 76 bis 77°, Siedep. 160 bis 162° bei 20 mm Druck und ist in Alkohol, Benzol, Toluol löslich, in Wasser unlöslich. Durch Oxydation des Ketons mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur entsteht Terephtalsäure. Es ergiebt sich hieraus die p-Stellung des Propionylrestes. Bei der Einwirkung von Anilin in alkoholischer Lösung auf das Keton bildet sich das Aethyl-p-toluylketonanilid, $CH_3.C_6H_4.CO.CH.NHC_6H_5.CH_3$, bräunlichgelbe Nadeln, Schmelzp. 104 bis 105°. II. *p-Brombutyryltoluol*, $CH_3.C_6H_4CO CHBrCH_2.CH_3$. Aus 50 g α-Brombutyrylchlorid, 200 g Toluol und 65 bis 70 g Aluminiumchlorid erhält man 50 bis 55 g bromirtes Keton. Es ist ein gelbliches, unangenehm riechendes Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Toluol, Siedep. 169 bis 173° bei 20 bis 25 mm Druck. Bei Atmosphärendruck zersetzt es sich gegen 170° unter lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoff und unter Bildung einer viscosen, stark gefärbten Flüssigkeit. Durch Permanganat wird das Keton zu Terephtalsäure oxydirt. III. *Brompropionyl-p-xylol*, $(\overset{1.4}{CH_3})_2.C_6H_3.\overset{2}{CO}.CHBr.CH_3$, wurde dargestellt durch allmähliches Zugeben der Mischung von 25 g p-Xylol und 40 g α-Brompropionylchlorid zur Mischung von 25 g Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff. Das Keton ist ein gelbliches Oel, Siedep. 166 bis 168° bei 40 bis 45 mm Druck. Es bildet mit Anilin in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ein in gelben, glänzenden Blättern krystallisirendes Anilid, Schmelzp. 110 bis 111°. m-Xylol lieferte unter denselben Bedingungen das *Brompropionyl-m-xylol*, eine gelbliche Flüssigkeit, Siedep. 160 bis 163° bei 20 bis 25 mm Druck. IV. *Brompropionylbiphenyl*, $\overset{1}{C_6}H_5.\overset{4}{C_6}H_4.CO.CHBr.CH_3$. Zur Darstellung wurden verwendet

[1]) Compt. rend. **125**, 305. — [2]) Dieser JB., S. 2134.

9 g α-Brompropionylchlorid, 10 g Biphenyl, 10 g Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff. Das Keton bildet ein weifses, krystallinisches Pulver, Schmelzp. 79 bis 80°, und ist in heifsem Alkohol leichter löslich als in kaltem. Bei der Oxydation des Ketons mit Permanganat entsteht die schwer lösliche, in langen, farblosen, glänzenden Nadeln sublimirende, bei 218° schmelzende p-Biphenylcarbonsäure. V. *Dibromphenylpropionylchlorid*, $C_6H_5CHBr.CHBr.CO.Cl$, das durch Einwirkung von Brom auf Cinnamylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung erhalten wurde, reagirt mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur und es entsteht das *Dibromdiphenylpropanon*, farblose, glänzende Nadeln, Schmelzp. 88°. Ein Product derselben Zusammensetzung, aber vom Schmelzp. 156 bis 157°, haben Claisen und Claparède[1]) dargestellt durch Einwirkung von Brom auf Diphenylpropenon. *Kb.*

A. Collet. Ueber einige Ketonester[2]). — Die chlorirten und bromirten Ketone bilden mit den Alkalisalzen der aliphatischen und aromatischen Säuren die Ester der entsprechenden Ketonalkohole. Verfasser hat die Essigester des Methylbenzoylcarbinols, des Aethylbenzoylcarbinols und des Dimethylbenzoylcarbinols dargestellt. Die alkoholische Lösung des bromirten Ketons wurde mit einem kleinen Ueberschufs von reinen, trockenen Kaliumacetat am Rückflufskühler erhitzt. Nach Trennung von ausgeschiedenem Bromkalium wurde der gröfste Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand in viel kaltes Wasser gegossen. Das hierdurch ausgefällte Oel wurde vom Wasser getrennt, filtrirt, getrocknet und im Vacuum destillirt. Der *Essigester des Methylbenzoylcarbinols*, $C_6H_5.CO.CH.(CH_3COO).CH_3$, aus Brompropionylbenzol erhalten, ist ein gelbliches, aromatisch riechendes Oel, Siedep. 158 bis 160° bei 20 mm Druck, spec. Gew. 1,11, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Der *Essigester des Aethylbenzoylcarbinols*, $C_6H_5.CO.CH.(CH_3COO)CH_2CH_3$, aus Brombutyrylbenzol dargestellt, ist eine gelbliche, ölige, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, Siedep. 164 bis 170° bei 25 bis 30 mm Druck. Der *Essigester des Dimethylbenzoylcarbinols*, $C_6H_5.CO.C(CH_3COO).(CH_3)_2$, entsteht, wenn man das beim Bromiren des Isopropylphenylketons in Schwefelkohlenstoff entstehende Bromketon mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung erhitzt. Der Ester ist ein hellgelbes, angenehm riechendes Oel, Siedep. 135 bis 140° bei 15 bis 20 mm Druck. Die angeführten Ester werden beim Erhitzen mit Natronlauge oder Barytwasser verseift. Man erhält

[1]) JB. f. 1881, S. 623. — [2]) Compt. rend. **125**, 354.

ölige, gelbliche, im Vacuum destillirbare Flüssigkeiten, die specifisch schwerer als Wasser sind und die reducirenden Eigenschaften der Acetole besitzen. Alkalische Kupferlösung und Silbernitratlösung werden zu Kupferoxydul bezw. metallischem Silber reducirt. In reinem Zustande konnten die Verbindungen noch nicht dargestellt werden. *Kb.*

A. Collet. Ueber einige Halogenderivate des Methylphenylketons[1]). — Chloracetylchlorid und Bromacetylchlorid wirken auf Monochlor- und Monobrombenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein unter Bildung von Dichlor-, Dibrom-, oder Chlorbromderivaten des Methylphenylketons. Zur Darstellung wurden gleiche Moleküle des Säurechlorids und des Halogenkohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenstoff gelöst und dieser Lösung eine dem Halogenderivat gleiche Gewichtsmenge Aluminiumchlorid zugefügt. Die Reaction beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und wird später durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Allmählich scheidet sich eine stark rostbraun gefärbte Masse aus, die nach dem Abgiefsen des Schwefelkohlenstoffs mit kaltem Wasser behandelt wird. Das hierdurch im festen Zustande abgeschiedene Keton wird zur Reinigung aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. *Chlormethyl-p-chlorphenylketon*, $CH_2Cl.CO.C_6H_4.Cl$, krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, Schmelzp. 101 bis 102°. Durch Oxydation des Ketons mit Permanganat in alkalischer Lösung entsteht p-Chlorbenzoësäure. Aus 30 g Chloracetylchlorid, 30 g Chlorbenzol und eben so viel Aluminiumchlorid wurden 35 g krystallisirtes Keton erhalten. *Chlormethyl-p-bromphenylketon*, $CH_2Cl.CO.C_6H_4.Br$, bildet feine, farblose, glänzende Nadeln, Schmelzp. 116 bis 117°. Bei der Oxydation des Ketons in alkalischer Flüssigkeit entsteht p-Brombenzoësäure. Die Ausbeute an Keton aus 30 g Chloracetylchlorid, 42 g Brombenzol und 35 bis 40 g Aluminiumchlorid betrug 40 g. *Brommethyl-p-chlorphenylketon*, $CH_2Br.CO.C_6H_4Cl$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln, Schmelzp. 96 bis 96,5°. Bei der Oxydation geht es in p-Chlorbenzoësäure über. Aus 30 g Bromacetylchlorid, 21 g Chlorbenzol und 25 bis 30 g Aluminiumchlorid wurden 20 bis 25 g Keton erhalten. *Brommethyl-p-bromphenylketon*, $CH_2Br.CO.C_6H_4.Br$, stellt farblose, feine Nadeln dar, Schmelzp. 109 bis 109,5°, und geht bei der Oxydation in p-Brombenzoësäure über. Aus 30 g Bromacetylchlorid, 30 g Brombenzol und eben so viel Aluminiumchlorid entstanden 25 g Dibromketon. *Kb.*

---

[1]) Compt. rend. **125**, 717.

S. Gabriel u. G. Eschenbach. Zur Kenntnifs der Derivate des Acetophenons[1]). — Um phenylirte Derivate des Oxäthylamins, $OH.CH_2.CH_2.NH_2$, darzustellen, haben die Verfasser das Verhalten einiger Acetophenonderivate geprüft und den bekannten Verbindungen dieser Reihe noch einige neue hinzugefügt. Bei der Reduction des *Amidoacetophenons*, $C_6H_5CO.CH_2NH_2$, in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam entsteht Acetophenon und Ammoniak. Die Reduction der *Phenacylphtalaminsäure*, $C_6H_5.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_4.COOH$, war ebenfalls erfolglos. Das *Oxim des Benzoylmethylphenyläthers*[2]), $C_6H_5C{=}NOH.CH_2.O.C_6H_5$, zerfällt bei der Reduction mit Natriumamalgam in α-Phenyläthylamin, $C_6H_5.CH.NH_2.CH_3$, und Phenol. Das *Oxim des ω-Amidoacetophenons* entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf ω-Amidoacetophenon und bildet schwach bräunliche oder röthlichgelbe Nadeln, Schmelzp. 140°. *ω-Cyanacetophenon* wurde mit 60 proc. Ausbeute aus dem Bromid des Acetophenons und Kaliumcyanid erhalten. Bei der Reduction desselben mit Natriumamalgam gelangt man zum β-Phenyl-β-milchsäurenitril, $C_6H_5CH.OH.CH_2.CN$, letzteres geht bei der Reduction mit metallischem Natrium in das *Phenylpropylamin* über, das auch noch aus Zimmtsäurenitril nach dem gleichen Verfahren gewonnen werden kann. Phosphorpentachlorid und Phenylmilchsäurenitril reagiren mit einander und bilden ein gelbes chlorhaltiges Oel, das indes nicht das Phenylchlormilchsäurenitril darstellt. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure bildet das Nitril ein Additionsproduct, Schmelzp. 116°. In rauchender Salzsäure löst sich das Nitril leicht auf, die Lösung ersarrt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei. Wenn diese Krystalle in lauwarmem Wasser gelöst werden, so scheiden sich aus der Lösung nach dem Filtriren und Erkalten farblose, vierseitige Schuppen, Schmelzp. 119 bis 120°, aus, die das *β-Phenyl-β-milchsäureamid*, $C_6H_5CHOH.CH_2.CO.NH_2$, darstellen und beim Kochen mit 15 proc. Salzsäure in Zimmtsäure übergehen. Die Versuche, das Amid mit Hypobromit nach der Hofmann'schen Methode in das Oxyamin überzuführen, haben bisher das gewünschte Resultat nicht ergeben. *Kb.*

Franz Kunckell. Ueber einige halogenisirte Ketone[3]). — *Brommethyl-p-tolylketon* wird erhalten, wenn man p-Tolylmethylketon in der fünffachen Menge Eisessig löst und langsam zu dieser Lösung 1 Mol. Brom hinzutropfen läfst, wobei sich reichlich Bromwasserstoff entwickelt. Die rothe Flüssigkeit wurde nach einiger

[1]) Ber. **30**, 1126. — [2]) Ber. **28**, 3030. — [3]) Ber. **30**, 577.

Zeit etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann in viel Wasser eingegossen. Das ausgeschiedene, anfangs ölige Product erstarrt später. Aus Alkohol krystallisirt es in grofsen, farblosen Blättern, Schmelzp. 48 bis 50°. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht Terephtalsäure, daraus ergiebt sich, dafs das Brom in eine der Seitenketten eingetreten ist. *Chlormethyl-p-tolylketon.* Eine Mischung von Chloracetylchlorid und Toluol in molekularen Mengen wurde tropfenweise zu einer Mischung von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff gegeben. Die Menge des Aluminiumchlorids war die gleiche wie die des Chloracetylchlorids. Die Reactionsmasse wurde nach einiger Zeit in Wasser gegossen. Nach Trennung des wässerigen Theiles wurde das Lösungsmittel verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Keton bildet lange, flache Nadeln, Schmelzp. 67°. Die p-Stelle des Chloracetylrestes zur Methylgruppe nimmt Verfasser an. Nach derselben Methode ist aus m-Xylol, p-Xylol, Pentaäthylbenzol und Chloracetylchlorid das *Chlormethyl-m-xylylketon*, $C_6H_3(CH_3)_2.COCH_2Cl$, 1.3.4, lange, weifse Blätter, Schmelzp. 62 bis 63°, das *Chlormethyl-p-xylylketon*, $C_6H_3(CH_3)_2.COCH_2Cl$, 1.4.3, kleine, weifsgraue Nädelchen, Schmelzp. 32°, und das *Chlormethylpentaäthylphenylketon*, $C_6(C_2H_5)_5COCH_2Cl$, weifse, kurze Nadeln, Schmelzp. 104°, hergestellt worden. Die Ausbeute an den genannten Ketonen ist befriedigend. Verfasser stellt Mittheilungen über Einwirkung des Chloracetylchlorids auf andere Kohlenwasserstoffe, Phenolester, Naphtolester und ferner über die Einwirkung von Aminen und organischen Metallverbindungen auf halogenisirte Ketone in Aussicht. *Kb.*

Franz Kunckell. Ueber einige halogenisirte Ketone [1]). — *Chlormethyl-o-xylylketon*, $ClCH_2.CO.C_6H_3(CH_3)_2$, 1.2, bildet weifse Nadeln, Schmelzp. 73 bis 74°. *Chlormethylpseudocumylketon*, $Cl.CH_2.CO.C_6H_2.(CH_3)_3$, bildet weifse, derbe Blätter und schmilzt bei 76°. *Chlormethylpentamethylphenylketon*, $Cl.CH_2.CO.C_6(CH_3)_5$, krystallisirt in weifsen Nadeln, Schmelzp. 110°. *Brommethylpseudocumylketon*, $Br.CH_2.CO.C_6H_2.(CH_3)_3$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen, säulenförmigen Krystallen, Schmelzp. 56°. *Brommethylpentaäthylphenylketon*, $Br.CH_2.CO.C_6(C_2H_5)_5$, bildet kleine, weifse Nadeln und schmilzt bei 86°. In einer früheren Mittheilung [2]) wurde ein Bromketon beschrieben, das beim Bromiren des reinen p-Tolylmethylketons entsteht. Dasselbe Derivat bildet sich auch, wenn Bromacetylbromid auf Toluol einwirkt und zwar unter den-

[1]) Ber. **30**, 1713. — [2]) Vorstehendes Referat.

selben Bedingungen, die bei der Darstellung des Chlormethyltolylketons eingehalten wurden. Verfasser giebt der Verbindung daher die Formel $Br.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$. *Kb.*

Franz Kunckell und Friedr. Johannsen. Ueber die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenol und dessen Aether [1]). — Wenn 50 g Aluminiumchlorid auf ein in dem 1½fachen Volumen Schwefelkohlenstoff gelöstes Gemisch von 50 g Phenol und 50 g Chloracetylchlorid einwirkt, so entsteht *Chloressigsäurephenylester*. Wenn dagegen die Mengen von Aluminiumchlorid und Chloracetylchlorid doppelt so grofs sind, so bildet sich das *p-Chlormethylketon* des Chloressigsäurephenylesters, $C_6H_4<\begin{matrix}OOCCH_2Cl\\CO.CH_2Cl\end{matrix}$. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln, schmilzt bei 104° und geht bei der Oxydation mit Permanganat in p-Oxybenzoësäure über. Ersetzt man das Phenol durch Anisol, so gelangt man zu dem *p-Chlormethylanisylketon*, $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\CO.CH_2Cl\end{matrix}$. Dasselbe wurde dargestellt aus 15 g Anisol, 22,5 g Chloracetylchlorid und 22,5 g Aluminiumchlorid. Es bildet weifse Nadeln, Schmelzp. 102°, und geht bei der Oxydation in Anissäure über. Bei Verwendung der doppelten Menge von Aluminiumchlorid und Chloracetylchlorid entsteht das *Dichlormethylanisyldiketon*, Dichloracetylanisol, $C_6H_3<\begin{matrix}OCH_3\\(CO.CH_2Cl)_2\end{matrix}$, das aus Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirt und bei 106° schmilzt. In ähnlicher Weise wurden noch *Chlormethyl-p-bromanisylketon*, $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CO.CH_2Cl\end{matrix}$, und *Dichlormethylphenetyldiketon*, Dichloracetylphenetol, $C_6H_3<\begin{matrix}OC_2H_5\\(CO.CH_2.Cl)_2\end{matrix}$, dargestellt. Ersteres stellt weifse Nadeln dar, Schmelzp. 94°, letzteres weifse Blättchen, Schmelzp. 108. *Kb.*

Franz Kunckell. Ueber einige Phenacylverbindungen [2]). — Phenacylbromid reagirt mit 2 Mol. eines primären oder secundären Amins unter Bildung von je 1 Mol. eines Bromhydrates der Base und einer Phenacylverbindung. Bei der Einwirkung des Bromids auf siedende, primäre, aromatische Amine entstehen Indole [3]). Verfasser berichtet über einige dieser Phenacylverbindungen. *Phenacyl-m-bromanilin*, $C_6H_5CO.CH_2NH.C_6H_4Br$. 1 Mol. Phenacylbromid reagirt mit 2 Mol. m-Bromanilin unter lebhafter

---

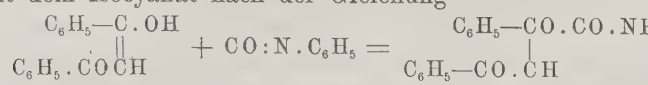
[1]) Ber. **30**, 1714. — [2]) Daselbst, S. 573. — [3]) Möhlau, JB. f. 1881, S. 455; f. 1882, S. 764; Donner, Ber. **14**, 171; Bichler, Ber. **15**, 2466; **23**, 166; **25**, 2860.

Wärmeentwickelung. Wenn man die beiden Substanzen in einer Schale unter Kühlung zusammengiebt, so verflüssigt sich zunächst die Mischung. Innerhalb kurzer Zeit erstarrt die Reactionsmasse krystallinisch. Nach Entfernung des Bromanilinbromhydrats mit Wasser und Salzsäure wird der Rückstand aus Chloroformalkohol umkrystallisirt. Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, bildet weifse Blättchen und schmilzt bei 137°. Das *Chlorhydrat* stellt perlmutterglänzende Blättchen dar, Schmelzp. 163°. *Phenacyl-p-chloranilin*, $C_6H_5CO.CH_2.NH.C_6H_4.Cl$, entsteht, wenn man 1 Mol. Phenacylbromid in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. p-Chloranilin auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Es bildet weifse Blätter und schmilzt bei 167°. Ersetzt man bei dieser Reaction das Phenacylbromid durch sein m-Nitroderivat, so erhält man das *m-Nitrophenacyl-p-chloranilin*, $NO_2C_6H_4.CO.CH_2.HN.C_6H_4Cl$, gelbe Nädelchen, Schmelzp. 197°. Eine isomere Nitroverbindung entsteht beim Nitriren des Phenacyl-p-chloranilins. Letztere Nitroverbindung bildet rothgelbe Nadeln, Schmelzp. 181°. Das *Phenacyl-as-m-xylidin*, $C_6H_5COCH_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2$, durch directe Einwirkung des Bromids auf as-m-Xylidin erhalten, stellt gelbe Nadeln dar, Schmelzp. 98°. Das *Chlorhydrat* desselben bildet weifse Blätter, Schmelzp. 147°, und ist durch Wasser zerlegbar. Das *m-Nitrophenacyl-as-m-xylidin*, durch Einwirkung des Nitrophenacylbromids auf die Base in alkoholischer Lösung erhalten, bildet ziegelrothe Nädelchen, Schmelzp. 153°. *Phenacyl-α-naphtylamin*, $C_6H_5COCH_2.NH.C_{10}H_7$, entsteht beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von α-Naphtylamin mit Phenacylbromid und schmilzt bei 125°. Das nach analogem Verfahren hergestellte *Phenacyl-β-naphtylamin*, $C_6H_5COCH_2.NH.C_{10}H_7$, bildet kurze, gelbe Nadeln, Schmelzp. 150°, und das *m-Nitrophenacyl-β-naphtylamin* goldgelbe Blättchen, Schmelzp. 179°. Das *Phenacyl-n-tetrahydrochinolin*, $C_9H_{10}.N.CH_2.CO.C_6H_5$, entsteht bei der directen Einwirkung des Bromids auf die Base und bildet gelbe Nadeln, Schmelzp. 104°. Das *m-Nitrophenacyl-n-tetrahydrochinolin* entsteht bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung des Nitrophenacylbromids auf die Base und bildet goldgelbe Blättchen, Schmelzp. 145°. Das *Phenacyl-p-phenetidin*, $C_6H_5CO.CH_2.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$, bildet sich bei directer Einwirkung des Bromids auf die Base und stellt lange, gelbe Nadeln dar, Schmelzp. 102°. Durch Einwirkung von Phenacylbromid auf die alkoholischen Lösungen der Salze des p- und m-Kresols in der Wärme wurde der in weifsen Nädelchen krystallisirende *Benzoylmethyl-p-kresyläther*, Schmelzp. 68°, und der in langen, weifsen

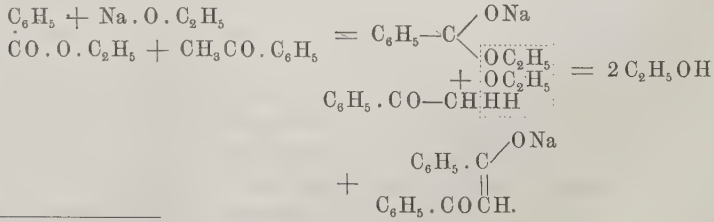
Nadeln krystallisirende *Benzoylmethyl-m-kresyläther*, Schmelzp. 84°, erhalten. *Kb.*

J. Wislicenus. Die tautomeren Formen des Dibenzoylmethans [1]). — Durch Einwirkung von Alkali auf Benzylidenacetophenondibromür erhielt B. Löwenheim ein aus allen Lösungsmitteln in langen Prismen und Nadeln krystallisirendes Product von gleicher Zusammensetzung und gleichem Schmelzpunkt (77,5 bis 78°) mit dem längst bekannten *Dibenzoylmethan*. Dieser Körper unterscheidet sich aber von dem Dibenzoylmethan durch seine Unlöslichkeit in wässerigem Alkali und durch das Ausbleiben der Eisenchloridreaction. Erst nach längerem Stehen tritt diese ein, wobei gleichzeitig eine Umwandlung in das sogenannte Dibenzoylmethan stattfindet. Die neue Verbindung verhält sich in einer Reihe von Reactionen vollkommen gleich dem Isomeren. Mit Phenylhydrazin wurde 1-3-5-Triphenylpyrazol, mit Hydroxylamin 1-3-Diphenylisoxazol erhalten. Da das neue Isomere mit Acetanhydrid keine Verbindung eingeht, fehlt in ihm die Hydroxylgruppe. Löwenheim schrieb ihm daher die Constitution

zu. Behandelt man aber beide Isomeren in derselben Weise mit Phenylisocyanat, so bleibt der Körper von Löwenheim ganz unverändert, wohingegen das Isomere 1 Mol. Phenylisocyanat anlagert unter Bildung eines bei 181° schmelzenden Körpers, der sich aus viel absolutem Alkohol umkrystallisiren liefs. Diese Anlagerung von Isocyanat bedeutet aber das Vorhandensein eines alkoholischen Hydroxyls. Das sogenannte Dibenzoylmethan ist daher als *α-Oxybenzylidenacetophenon* aufzufassen und reagirt mit dem Isocyanat nach der Gleichung



Die Bildung des *α-Oxybenzylidenacetophenons* erklärt sich dann durch folgendes Schema:



[1]) Ber. d. Kgl. Ges. d. Wissensch. 1897, S. 301—306.

Dagegen erscheint der Körper von Löwenheim als ein wahres *Dibenzoylmethan*:

$$\begin{matrix} C_6H_5CHBr \\ | \\ C_6H_5.COCHBr \end{matrix} + \begin{matrix} KOH \\ KOH \end{matrix} = H_2O + 2\,KBr + \begin{matrix} C_6H_5.C{=}O \\ | \\ C_6H_5COCH_2 \end{matrix}. \qquad \textit{Mr.}$$

D. Vorländer u. F. Kalkow. Ueber Benzalpinakolin [1]). — Aus den Resultaten dieser Arbeit zieht Verfasser den Schlufs, dafs die seither gebräuchliche Constitutionsformel des Pinakolins als Keton nicht zweifelhaft erscheint. *Benzalpinakolin*, $C_6H_5.CH=CH.CO.C.(CH_3)_3$. 20 g Pinakolin und 21,2 g Benzaldehyd werden in 75 ccm Alkohol, 25 ccm Wasser und 20 ccm 10 proc. Natronlauge gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich ein öliges Product ab, das beim Abkühlen erstarrt und das entweder aus Alkohol umkrystallisirt, oder im Vacuum bei 25 mm Druck und 194° destillirt werden kann. Die Ausbeute betrug 37 g statt der berechneten 37,6 g. Die Substanz schmilzt bei 41°, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in schönen flachen Prismen, ist mit Wasserdampf etwas flüchtig und die Dämpfe riechen nicht unangenehm. Wenn man diese Substanz in wässerig-alkoholischer Lösung mit 4 bis 5 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Soda acht Stunden kocht, so bildet sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{13}H_{20}N_2O_2$ (Benzalpinakolinoxim und Hydroxylamin). Nach Ansicht der Verfasser ist diese Verbindung durch Anlagerung von Hydroxylamin an die Doppelbindung entstanden [2]). Die Substanz schmilzt bei 145 bis 160°, löst sich in verdünnter Salzsäure und Natronlauge, fällt aus saurer Lösung auf Zusatz von Natriumcarbonat wieder aus und reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Kälte. Das Benzalpinakolin verbindet sich mit Malonsäureester zur *δ-Ketonsäure*,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2.CO.C.(CH_3)_3 \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix}.$$

Natriummalonsäureester (2,2 g Na und 17 g Ester) wurde in Aether suspendirt und hierzu 18 g Benzalpinakolin gegeben. Nach sechsstündigem Kochen wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge verseift. Verdünnte Schwefelsäure fällt dann aus der abgekühlten, filtrirten Lösung eine ölige Säure aus, die aber, wenn die Kohlensäureabspaltung durch Erhitzen auf 150 bis 160° beendet ist, erstarrt. Die Ausbeute betrug 17 g Ketonsäure. Dieselbe krystallisirt aus kochendem Wasser in

[1]) Ber. 30, 2268. — [2]) Vgl. Harries u. Lehmann, Ber. 30, 230.

Nadeln und schmilzt bei 124°. Die *Oximsäure*, $C_{15}H_{21}O_3N$, entsteht beim Kochen der wässerig-alkoholischen Lösung der Ketonsäure mit freiem Hydroxylamin. Dieselbe schmilzt bei 131°, reagirt sauer und löst sich in verdünnter Salzsäure, in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Concentrirte Salzsäure zersetzt die Säure beim Kochen in Hydroxylamin und Ketonsäure. Zur Darstellung des *Amids* wurde die Säure mit Acetanhydrid gekocht und das entstandene Anhydrid durch Schütteln mit concentrirtem Ammoniak zerlegt. Schmelzp. 133°. Es ist neutral, unlöslich in Natronlauge und krystallisirt aus heifsem Wasser oder Benzol in flachen Nadeln. Das *Dibromid* des Benzalpinakolins, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C(CH_3)_3$, bildet sich durch Addition von 1 Mol. Brom. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol in schönen Prismen, Schmelzp. 124°. Aus diesem Dibromid wird durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung das β-Diketon, *Benzoyltrimethylacetylmethan*, $C_6H_5CO.CH_2.CO.C.(CH_3)_3$, erhalten. Man kocht 30 g Dibromid mit der berechneten Menge Kali in 6 proc. alkoholischer Lösung etwa 15 Stunden lang. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird aus dem Rückstande das Keton mit Aether extrahirt und dann im Vacuum destillirt. Ausbeute 12 g. Das Keton ist flüssig, löst sich kaum in Natronlauge, färbt sich mit Eisenchlorid blutroth und geht bei der Einwirkung von Brom in eine Monobromverbindung, $C_6H_5CO.CHBr.CO.C.(CH_3)_3$, über. Dieselbe krystallisirt aus Methylalkohol in weifsen Prismen, Schmelzp. 106°, und löst sich in Natronlauge, dagegen nicht in Carbonaten. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung und beim Kochen mit Alkalilauge tritt der Geruch nach Bromacetophenon auf. Das Diketon geht beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Eisessig in ein *Pyrazolderivat* über, das aus Alkohol oder Essigsäure in farblosen Prismen krystallisirt, Schmelzp. 77°, Siedep. 229 bis 231° bei 25 mm Druck. Gegenüber Laugen ist das Diketon ziemlich beständig, da es erst bei längerem Kochen mit concentrirtem Kali in Acetophenon und Trimethylessigsäure gespalten wird. Bei einem anderen Versuche, bei dem die Darstellung und Spaltung des Diketons mit Lauge in einer Operation vorgenommen wurde, entstand Pinakolin und Acetophenon einerseits, Benzoësäure und Trimethylessigsäure andererseits. *Kb.*

F. Muttelet. Ueber das Dinitrophenyldiacetylmethan [1]). — Die Wasserstoffatome der Methylengruppe im Acetylaceton, $CH_3COCH_2.CO.CH_3$, können nach der Untersuchung von A. Combes [2]) durch

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 808. — [2]) JB. f. 1886, S. 509 ff.; f. 1887, S. 623, 1422; f. 1888, S. 324.

Alkoholradicale ersetzt werden, wenn die Natriumverbindung des Acetylacetons mit Alkyljodiden behandelt wird. Verfasser ersetzte die Alkyljodide durch Chlordinitrobenzol und gelangte dadurch zu dem Dinitrophenyldiacetylmethan, $(CH_3CO)_2.CH.Na - C_6H_3.Cl.(NO_2)_2$. 1.2.4 = NaCl + $(CH_3CO)_2.CH.C_6H_3.(NO_2)_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 Thl. Natriumacetylaceton in Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und zur warmen Lösung 1 Thl. Chlordinitrobenzol zugefügt. Nach Beendigung dieser Reaction wurde die Mischung in Wasser gegossen und mit Salzsäure schwach angesäuert. Die Verbindung scheidet sich zunächst flüssig aus, erstarrt aber alsbald. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist, schmilzt dieselbe bei 121°. *Kb.*

R. Walther und P. G. Schickler. Condensation von Säureestern und Cyaniden mittelst Natriumäthylat [1]). — Säureester [2]) können mit Verbindungen, die eine Methylengruppe enthalten, unter Mithülfe von Natriumäthylat condensirt werden, wenn die Methylenwasserstoffatome durch die benachbarte Stellung einer acidificirenden Gruppe, wozu auch die Cyangruppe gehört, günstig beeinflufst werden. Die Arbeit bildet eine Erweiterung derjenigen von Fleischhauer [3]), aus der hervorgeht, dafs Acetonitril an der Condensation Theil nimmt, dafs aber die höheren Glieder dieser Reihe, wie Aethylcyanid etc., sich nicht mehr an der Reaction betheiligen. *Cyanäthylphenylketon* (*Benzoyläthylcyanid*. Die Einwirkung von Aethylcyanid auf Benzoësäureester mit Hülfe von Natriumäthylat sollte in folgender Weise verlaufen:

$$C_6H_5.COOC_2H_5 + C_2H_5ONa + C_2H_5CN = C_6H_5C\begin{matrix}<^{ONa}\\(OC_2H_5)_2\end{matrix} + C_2H_5CN$$

$$= \begin{matrix}C_6H_5.C.ONa\\ \|\\ CH_3.C.CN\end{matrix} + 2\,C_2H_5OH,$$

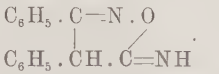
$$\begin{matrix}C_6H_5C.ONa\\ \|\\ CH_3C.CN\end{matrix} + HCl = \begin{matrix}C_6H_5C{=}O\\ |\\ CH_3CH.CN\end{matrix} + NaCl.$$

Von den verschiedenen Versuchen, diesen Körper darzustellen, ist der letzte relativ am meisten von Erfolg begleitet gewesen. Hiernach wurden Benzoësäureäther, Aethylcyanid mit der berechneten Menge Natriumalkoholat im geschlossenen Rohre fünf Stunden lang auf 150° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, um unverbrauchtes Cyanid und Ester wegzunehmen.

[1]) J. pr. Chem. **55**, 305. — [2]) JB. f. 1889, S. 1764; Ann. Chem. **282**, 1. — [3]) JB. f. 1893, S. 956.

Die eine Hälfte des wässerigen Antheils wurde mit salzsaurem Hydroxylamin und die andere mit salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. In beiden Fällen erfolgte geringe ölige Ausscheidung. Das Hydroxylaminderivat erstarrte nicht, während die Phenylhydrazinverbindung nach drei Monaten fest wurde. Beim Umkrystallisiren aus Benzol wurden kleine harte Tafeln von schwach brauner Farbe erhalten, Schmelzp. 100 bis 104°, die das *Hydrazon* des Cyanäthylphenylketons darstellten. Andere Versuche mit Isoamylcyanid, Benzoësäureester und Natriumäthylat ergaben als wesentliches Endresultat Benzoësäure. Die, wenn auch geringe, Bildung des Ketons kann daraus geschlossen werden, dafs salzsaures Diazobenzol mit der wässerigen, unzersetzten Lösung der Natriumverbindung eine aus heifsem Benzol in goldgelben Blättchen krystallisirende, bei 220° unter Zersetzung schmelzende Benzolazoverbindung giebt. Die Condensation der verschiedenen aliphatischen Cyanide mit Benzoësäure war also nicht oder unvollkommen zu erreichen, dieselbe gelang besser bei Verwendung von Benzylcyanid. *Cyanbenzylphenylketon* (*Cyandesoxybenzoin*), $C_6H_5CO.CH.CNC_6H_5$. 20 g trockener Benzoësäureester wurde mit der dreifachen Menge trockenen Aethers gemischt und die Mischung nach Zusatz von 6,8 g bei 200° im Wasserstoffstrome getrocknetem Natriumäthylat so lange der Ruhe überlassen, bis die Masse zu einem gelatinösen Kuchen erstarrt war. Alsdann wurden 17 g Benzylcyanid zugemischt. Nach zwei Tagen wurde die Masse mit Wasser gelöst und die Lösung mit Aether extrahirt. Der wässerige Antheil wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein Oel zurück, das in der Kälte erstarrte. Die Ausbeute ist ziemlich schlecht. Das Cyandesoxybenzoin krystallisirt aus Ligroin in weifsen Nadeln, Schmelzp. 87 bis 90°, besitzt saure Eigenschaften, löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, erleidet jedoch durch dieselben nach kurzer Zeit Zersetzung in C_6H_5COOH und $C_6H_5.CH_2.CN$. Verdünntes Ammoniak, alkoholisches Kali, verdünnte Säuren bewirken beim Kochen die gleiche Spaltung. Gegen concentrirte Salzsäure oder Schwefelsäure ist es ziemlich beständig, da es beim Eintragen in concentrirte, auf 120° erwärmte Schwefelsäure keine Veränderung erleidet, sondern nur in das Säureamid übergeht. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° während fünf Stunden entsteht Desoxybenzoin. Wenn man die neutrale Lösung des Ketons in verdünntem Ammoniak mit einigen

Metallsalzlösungen zusammenbringt, erhält man charakteristische Fällungen, so mit Chlorbaryum einen weifsen Niederschlag, mit Mercurichlorid einen weifsen, krystallinischen Niederschlag und mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag. Das *Cyandesoxybenzoinhydrazon* bildet feine, bräunlich gefärbte Nadeln, die bei 169° schmelzen. Das *Cyandesoxybenzoinoxim* krystallisirt aus Alkohol in Prismen, Schmelzp. 160 bis 162°. Aus diesem Körper konnte beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° keine charakteristische Verbindung erhalten werden. In Folge dessen vermuthen die Verfasser, dafs kein wahres Oxim vorliege, sondern ein *Diphenylisoxazolonimid*,



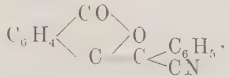
Das durch Einwirkung von Acetanhydrid auf diese Substanz erhaltene Acetylderivat ist eine *Diacetylverbindung*, für die vom Verfasser zwei mögliche Formeln angegeben werden. Es schmilzt nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 144 bis 145° und krystallisirt in Prismen. Das *Desoxybenzoincarbonsäureamid* wird, wie oben erwähnt, durch Eintragen von Cyandesoxybenzoin in 120° warme, concentrirte Schwefelsäure gewonnen. Nach dem Abkühlen wird die Säure in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Amid abscheidet. Es krystallisirt aus Wasser in feinen, weifsen, mikroskopisch kleinen Nadeln, Schmelzp. 172 bis 173°. Beim Kochen mit Alkalien tritt unter Abgabe von Ammoniak Zersetzung ein, in geringer Menge tritt dabei die *Desoxybenzoincarbonsäure* auf. Das *Oxim* dieser Carbonsäure entsteht, wenn das Amid in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin 1½ Stunden gekocht und das Gemisch nach dem Erkalten mit Säure übersättigt wird. Es schmilzt bei 138 bis 139° unter Zersetzung und zeigt starke saure Eigenschaften. Das *Phenylhydrazon* der Carbonsäure entsteht in gleicher Weise wie das Oxim. Es geht von 85 bis 150° in eine zähflüssige Masse über, hat nur schwach saure Eigenschaften und ist leicht löslich. *Desoxybenzoincarbonsäure* konnte aber in reinem Zustande nicht erhalten werden. *Desoxybenzoincarbonsäureäthylester*, *Benzoylphenylessigsäureäthylester*, $C_6H_5.COOC_6H_5.CH.COOC_2H_5$, bildet sich, wenn man in eine alkoholische Lösung des Cyandesoxybenzoins bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas einleitet, dann zwei Tage stehen läfst und darauf die Masse mit Wasser verdünnt. Der in öligen Tropfen abgeschiedene Ester wird mit Aether aufgenommen und bleibt nach

dem Verdunsten des Aethers als Oel zurück, das jedoch bald erstarrt. Derselbe wird aus Ligroin umkrystallisirt. Kleine rhombische Prismen, Schmelzp. 90°. *Benzolazodesoxybenzoin*, $C_6H_5.CO\,C_6H_5\,CH.N_2.C_6H_5$, scheidet sich beim Vermischen der Lösung von Cyandesoxybenzoin in viel Alkohol mit einer stark gekühlten Lösung von Diazobenzolchlorhydrat in Form von orange gefärbten Flocken ab. Aus Benzol krystallisirt es in goldgelben Blättchen, Schmelzp. 159°. Es ist sehr beständig gegen starke Lauge, es löst sich nicht darin auf und spaltet auch beim Kochen kein Ammoniak ab. Daraus schliefsen die Verfasser, dafs die Cyangruppe abgespalten wurde. *Imidobenzoylbenzylcyanid* (*Phenacetobenzodinitril*), $C_6H_5C{-}NHC_6H_5.CH.CN$, bildet sich beim Ueberleiten von trockenem Ammoniak über Cyandesoxybenzoin, das auf 160 bis 170° erhitzt ist. Das Product stellt nach dem Umkrystallisiren aus wenig Alkohol weifse, glänzende Blättchen dar, Schmelzp. 146°. Beim Digeriren dieser Verbindung mit Salzsäure wird das Cyandesoxybenzoin zurückgebildet. Beim Kochen mit Alkalien tritt unter Abspaltung von Ammoniak tiefgreifende Zersetzung ein. Verfasser erwähnt ferner noch verschiedene Versuche, die unternommen wurden, um auf anderem Wege eine Synthese des Cyandesoxybenzoins zu bewirken, die aber erfolglos waren. Weiter wurde geprüft, ob sich Benzylcyanid mit den Estern der o- und m-substituirten Benzoësäuren condensiren läfst, doch auch hier entsprachen die Resultate nicht den Erwartungen. Zunächst wurden o-Chlor- und m-Brombenzoësäureester versucht, indem dieselben mit Benzylcyanid und frisch bereitetem Natriumäthylat zusammengebracht wurden. In beiden Fällen konnte die Bildung von erheblichen Mengen der Ketone nicht constatirt werden. o-Nitrobenzoësäureester reagirt mit Benzylcyanid und Natriumäthylat sehr heftig. Aus dem Reactionsproduct wurde eine aus Alkohol in länglichen, grünlich gefärbten Prismen krystallisirende Substanz erhalten. Schmelzp. 225 bis 230° unter Zersetzung. Der Körper besitzt basische und stark saure Eigenschaften und giebt mit Metallsalzen charakteristische Fällungen, so mit Silbernitrat einen grünlich gelben, flockigen Niederschlag, mit Kupfersulfat einen solchen von bläulich grüner Farbe, mit Eisenchlorid einen hellgelben, flockigen Niederschlag. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wurde kein Ammoniak abgegeben. Hiernach konnte das erwartete Cyanbenzyl-o-nitrophenylketon nicht vorliegen. Beim Erhitzen dieses Körpers mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° entstand neben Kohlen-

säure eine Verbindung, die aus verdünntem Alkohol in weifsen, zarten, hellgelben Prismen krystallisirte, bei 80° schmolz und keine sauren, sondern basische Eigenschaften besafs. Die Analysenresultate verweisen auf eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{14}H_{15}NO_3$. Verfasser vermuthet, dafs in dem hochschmelzenden Körper eine *Pseudoindoxylcarbonsäure*,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_5\\COOH\end{matrix},$$

vorliegt, die durch die Einwirkung der Salzsäure 1 Mol. Kohlensäure abgiebt und 2 Mol. Wasser aufnimmt. Bei Verwendung des m-Nitrobenzoësäureesters wurde nur m-Nitrobenzoësäure erhalten. Phtalsäurediäthylester reagirt mit Benzylcyanid und Alkoholat unter grofser Wärmeentwickelung und unter Bildung von *Cyanbenzylidenphtalid*,



weifse Nadeln, Schmelzp. 164°. *Condensation von Ameisensäureäthylester mit Benzylcyanid. Oxymethylenbenzylcyanid* (Phenylcyanoxyäthylen), $OH.CH{=}C(CN)C_6H_5$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Natriumalkoholat mit Aether überschichtet, mit Eiswasser gekühlt und dann ein Gemisch von je 1 Mol. Ester und Cyanid hinzugegeben. Alsbald setzte sich ein weifser Niederschlag ab, der nach 12 Stunden abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurde. Die wässerige Lösung des Niederschlages wurde zunächst zur Entfernung von Benzylcyanid mit Aether extrahirt, sodann von Neuem mit Aether gemischt und allmählich mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Nach jedem Zusatz wurde sofort umgeschüttelt, um den ausgeschiedenen Körper in Aether aufzunehmen. Die ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten eine weifse Masse, die aus Alkohol in weifsen, kleinen Blättchen krystallisirte, Schmelzp. 157 bis 158°. Die Entstehung dieses Körpers wird durch folgende Gleichung ausgedrückt: $H.C.ONa.(OC_2H_5)_2 + C_6H_5.CH_2CN = H.C.ONa.C.CNC_6H_5 + 2\,C_2H_5N_3OH$. Das Cyanid ist löslich in Alkohol, Benzol, heifsem Wasser, unlöslich in Petroläther. Von Kali- oder Natronlauge, wie auch von Ammon wird es schon in der Kälte zersetzt in das bezügliche Formiat und Benzylcyanid, das seinerseits weitere Zersetzung erleiden kann. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Mit Metallsalzlösungen giebt es Fällungen, mit Eisenchlorid eine

intensiv blau-violette Färbung. Es reducirt in schwach ammoniakalischer Lösung Silbernitrat. Concentrirte Salzsäure zersetzt die Verbindung beim Erhitzen auf 140° im geschlossenen Rohre, es entstehen Phenylessigsäure, Ammoniak, Kohlenoxyd und Kohlensäure: $CHOH{=}\underline{C.CN}C_6H_5 + H_2O = HCOOH + C_6H_5CH_2.CN$.

Beide Verbindungen werden aber weiter zerlegt. In alkalischer Lösung mit Permanganat oxydirt, liefert das Cyanid Benzoësäure. Wenn man trockenes Ammoniak bei 160° über Oxymethylenbenzylcyanid leitet, so erhält man eine bräunliche Masse. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Blättchen, Schmelzp. 175°. Der Körper ist das *Diphenylcyanvinylamin* und entsteht nach folgender Gleichung:

$$NH_3 + 2\,OH.CH{=}\underline{C.C_6H_5.CN} = 2H_2O + NH\begin{cases} C{=}C{<}\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix} \\ C{=}C{<}\begin{matrix}CN\\C_6H_5\end{matrix}\end{cases}.$$

Die Substanz hat saure Eigenschaften und löst sich in viel Alkali mit intensiv gelber Farbe auf. Kalilauge zersetzt sie beim Erhitzen unter Bildung von Ammoniak. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt unter Aufnahme von Wasser Rückbildung des Oxymethylenbenzylcyanids ein. Ein Benzoyl- oder Acetylderivat konnte nicht erhalten werden. In derselben Weise, wie Ammoniak, wirkt Methylamin ein, es entstcht das in langen, gelben Nadeln krystallisirende, bei 88 bis 89° schmelzende *Diphenylcyanvinylmethylamin*. Wenn man dagegen das Cyanid in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. salzsaurem Methylamin in wässeriger Lösung versetzt, so krystallisirt in weifsen Nadeln ein Körper aus, der bei 73 bis 75° schmilzt. Verfasser giebt demselben folgende Formel: $\underline{CH.NH.CH_3}\underline{C.C_6H_5.CN}$. *Anilidomethylenbenzylcyanid*, $C_6H_5.C.(CN){=}CH.NH.C_6H_5$, entsteht, wenn man je 1 Mol. des Cyanids und Anilins in alkoholischer Lösung kurze Zeit erwärmt. Der Körper stellt gelblich weifse Nädelchen vom Schmelzp. 155 bis 156° dar. Kochende Säuren und Alkalien verändern es nicht. Mit Eisenchlorid giebt es eine gelbe Fällung. Anilin setzt sich nicht mit demselben um. Durch Einwirkung von Nitrit auf die Lösung des Cyanids in Eisessig werden zwei Verbindungen erhalten, die eine bildet gelbe, leicht zersetzliche Nädelchen und schmilzt bei 51° unter Aufschäumen, die andere eine röthliche Substanz und schmilzt bei 107 bis 110°. In verdünnten Alkalien lösen sie sich beim Erhitzen mit kirschrother, später mit brauner Farbe. Der Stickstoffgehalt der gelben Verbindung

ist bedeutend geringer als der für ein Nitrosoderivat berechnete. *Benzoyloxymethylenbenzylcyanid*, $C_6H_5.C.(CN)=CH.O.COC_6H_5$, nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt, bildet lange, weifse Nadeln, Schmelzp. 116 bis 117°. Es ist in Alkali unlöslich. Phosphorpentachlorid wirkt auf Oxymethylenbenzylcyanid bei 130° ein unter Bildung einer bräunlichgelben Masse. Aus derselben wurden nach dem Waschen mit heifsem Petroläther durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol weifse, filzige Nadeln erhalten, Schmelzp. 186 bis 187°. Die Lösung derselben in verdünntem Alkohol zeigt blauviolette Fluorescenz. Der Körper ist chlorfrei und die Analysenresultate sprechen für die Zusammensetzung $C_{17}H_{10}N_2$. Verfasser vermuthet folgende Constitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}C{=}C{=}C{-}C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \\ \quad\;\; CN \qquad CN \end{array},$$

Bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die alkoholische Lösung des Cyanids entsteht eine *Oxyamidoverbindung*, $CH.N(OH)HC.C_6H_5CN$, die breite Tafeln oder weifse Nadeln darstellt. Die *Methyl-* und *Aethylester* des Oxymethylenbenzylcyanids wurden versucht darzustellen durch Einwirkung von Salzsäure auf die methyl- bezw. äthylalkoholische Lösung des Cyanids. Im ersten Falle wurde eine geringe Menge von weifsen Krystallen, Schmelzp. 90°, erhalten, im zweiten Falle ein gelber, amorpher, stickstoffhaltiger Körper, der beim Erhitzen mit Alkalien roth wurde. Diazobenzolchloridlösung ruft in der wässerigen Lösung des Natriumsalzes des Cyanids einen gelben Niederschlag hervor, der aus Alkohol in canariengelben Nadeln krystallisirt und bei 147 bis 148° schmilzt. *Cyanbenzylmethylketon*, *Acetobenzylcyanid*, $C_6H_5CH.(CN).COCH_3$, wurde aus je 1 Mol. Essigäther, Benzylcyanid und Natriumalkoholat gewonnen. Es krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in weifsen Prismen, Schmelzp. 89 bis 90°, löst sich in Alkalien und giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Bei mäfsigem Erwärmen von je 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und Cyanid bildet sich *Methylphenylisoxazolonimid*,

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}N{-}O \\ \quad\;\; | \quad\;\; / \\ C_6H_5.CH.C{=}NH \end{array},$$

weifse Nadeln, Schmelzp. 112 bis 113°. Die Verbindung zersetzt sich beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in Ammoniak und nicht in Hydroxylamin. *Cyanbenzyläthylketon*, $CH_3.CH_2.CO.CH.CNC_6H_5$, wurde aus Propionsäureester, Benzylcyanid und

Natriumäthylat durch Erwärmen auf dem Wasserbade dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in wasserhellen, harten Täfelchen, Schmelzp. 58°, und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. In alkalischer Lösung zersetzt es sich. Mit freiem Hydroxylamin in alkoholisch-wässeriger Lösung erwärmt, entsteht daraus das *Aethylphenylisoxazolonimid*, weifse Nädelchen, Schmelzp. 70 bis 71°. Bei der Zersetzung mit HCl konnte nur NH_3 festgestellt werden. *Cyanbenzylpropylketon*, $CH_3.CH_2.CH_2.CO.\underline{CH.C_6H_5CN}$, wurde aus Buttersäureester, Benzylcyanid und Natriumäthylat gewonnen. Das Product ist flüssig. Das daraus mit Hydroxylamin dargestellte *Propylphenylisoxazolonimid* krystallisirt in Nadeln, Schmelzp. 107 bis 108°. *Cinnamylbenzylcyanid*. Zimmtsäureester, Benzylcyanid und Natriumalkoholat geben eine bei 162 bis 163° schmelzende, aus Benzol-Petroläther in kleinen, filzigen Nadeln krystallisirende Substanz. Mit Eisenchlorid giebt sie eine goldgelbe, in der Wärme rothbraune Färbung. Die Analysenresultate sprechen für die Formel der erwarteten Verbindung $C_{17}H_{13}NO$ + 1 Mol. Wasser. In welcher Weise dieses Molekül Wasser gebunden ist, ist nicht sicher festgestellt worden. Als Krystallwasser scheint es nach Ansicht des Verfassers nicht zu fungiren, weil bei längerem Erhitzen auf 150° kein merkbarer Gewichtsverlust eintritt. Wenn man in die methylalkoholische Lösung des Ketons Salzsäure einleitet, so entsteht der kein Wasser enthaltende *Cinnamylphenylessigsäuremethylester*. Der Condensationsversuch von Acetonitril mit Phenylessigsäure ist insofern erfolglos gewesen, als nur eine Reaction zwischen Phenylessigester und Natriumäthylat stattgefunden hat. Das Product, der *Phenacetophenylessigsäureäthylester*, $C_6H_5CH_2CO.CH.COOC_2H_5.C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nädelchen, Schmelzp. 76 bis 78°. *Phenacetobenzylcyanid*, Cyandibenzylketon, $C_6H_5.CH_2.CO.\underline{CH.CN}C_6H_5$, entsteht beim Erwärmen von Phenylessigsäureester und Benzylcyanid mit Natriumalkoholat. Es scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in kleinen, weifsen Krystallen aus. Schmelzp. 85 bis 86°. Das Keton besitzt saure Eigenschaften. Es löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, erfährt aber durch dieselben in der Kälte Zersetzung. Im geschlossenen Rohre mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt, geht es in *Dibenzylketon* über, das durch sein Hydrazon charakterisirt wurde. Durch Reduction mit metallischem Natrium oder Natriumamalgam entsteht Phenylessigsäure. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenacetobenzylcyanid bei 170° bildet sich neben einem bei 60 bis 65° schmelzen-

den, nicht näher untersuchten Körper eine wachsähnliche Masse, die im Wesentlichen aus *Dibenzylcyanid* besteht. *Benzylphenylisoxazolonimid* scheidet sich nach dem Erwärmen einer alkoholisch-wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Cyandibenzylketon in tafelförmigen Krystallen aus. Schmelzp. 107 bis 108°. Das salzsaure Salz, das beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Imids ausfällt, ist leicht zersetzlich. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Phenacetobenzylcyanid entsteht ein Product, das bei 119 bis 120° schmilzt und wahrscheinlich eine dem Hydrazon isomere Verbindung ist. Der *Phenacetophenylessigsäuremethylester*, $C_6H_5CH_2CO.CH.COOCH_3C_6H_5$, bildet sich beim Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung des Phenacetobenzylcyanids. Er stellt glänzende, weifse Nädelchen dar, Schmelzp. 66 bis 67°. Der *Aethylester* schmilzt bei 77 bis 78°. Durch Zersetzung der Ester mit Kalilauge resp. Salzsäure wurde Phenylessigsäure erhalten. Das *Phenacetophenylessigsäureamid*, $C_6H_5CH_2CO.CH.CONH_2.C_6H_5$, kann durch Einleiten von Salzsäure in die Eisessiglösung des Phenacetobenzylcyanids dargestellt werden. Auf Zusatz von Wasser fällt der Körper aus. Er krystallisirt aus absolutem Alkohol in weifsen, glänzenden Schuppen, Schmelzp. 162 bis 164°. Phenylhydrazin wirkt auf dieses Säureamid ähnlich wie auf Ketonsäureester ein. Es bildet sich ein Pyrazolonderivat unter Austritt von Ammoniak und Wasser. Das Säureamid wurde in alkoholischer Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin etwa 20 Minuten lang erwärmt. Nach Zusatz von Wasser krystallisirten kleine, weifse Nädelchen aus, Schmelzp. 227°. Derselbe Versuch wurde in Eisessiglösung wiederholt, das Product zeigte dann den Schmelzp. 228°. Die aus Alkohol erhaltene Verbindung ist in Natronlauge unlöslich, dagegen löst sich die aus Eisessig erhaltene Verbindung leicht beim Erwärmen und fällt auf Zusatz von concentrirter Natronlauge in weifsen Nadeln wieder aus, die in Wasser löslich sind und wahrscheinlich das Natronsalz darstellen. Aus der wässerigen Lösung scheidet Salzsäure eine in Wasser unlösliche Substanz aus. *Kb.*

Guido Goldschmiedt u. Gustav Knöpfer. Condensationen mit Phenylaceton[1]). — Die Verfasser haben Phenylaceton mit Benzaldehyd auf verschiedene Weise condensirt. 1. *Condensation mit Alkalihydrat.* Ein Gemenge von Phenylaceton und Benzaldehyd in molekularen Verhältnissen wurde mit Wasser und 8 proc. Kali-

[1]) Monatsh. Chem. **18**, 437.

hydrat mehrere Tage an einen mäfsig warmen Ort gestellt. Durch wiederholte Krystallisation des in fester Form ausgeschiedenen Reactionsproductes aus Alkohol konnten zwei Verbindungen isolirt werden, von denen die eine leichter löslich ist, in gröfserer Menge entsteht und bei 71° schmilzt, während die andere bei 153° schmilzt. Eine dritte, bei 175° schmelzende Verbindung, die auch nur bei einem Versuche erhalten wurde, konnte der geringen Quantität wegen nicht untersucht werden. Die erste, bei 71° schmelzende Verbindung ist entweder *Cinnamenylbenzylketon*, $C_6H_5CH_2.CO.CH{=}CH.C_6H_5$, oder *Stilbylmethylketon*,

$$C_6H_5.C.CO.CH_3$$
$$\|$$
$$CH.C_6H_5$$

Bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat entsteht nicht das zu erwartende Oxim, sondern eine aus dem primär entstandenen Oxim durch Umlagerung hervorgegangene Verbindung. Das neue Product ist in Alkalien und Säuren unlöslich und wird durch Kochen mit Acetanhydrid nicht verändert. Es schmilzt bei 102 bis 103° und ist in Wasser sehr schwer, in heifsem Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Die zweite, bei 153° schmelzende Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln. Vorläufig lassen die Verfasser noch unentschieden, ob die Zusammensetzung der Substanz der Formel $C_{28}H_{20}O_2$ oder $C_{32}H_{24}O_2$ entspricht. 2. *Condensation mit Salzsäure.* In ein Gemenge von Phenylaceton und Benzaldehyd in molekularen Verhältnissen wurde unter Eiskühlung Salzsäure eingeleitet bis zur Sättigung und dann die roth gewordene dickflüssige Masse 24 Stunden stehen gelassen. Das inzwischen zu einer rothen krystallinischen Masse erstarrte Reactionsproduct krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln. Schmelzp. 140°. Dieselben stellen ein Additionsproduct des ungesättigten Ketons, $C_{16}H_{14}O$, dar. Beim Erhitzen auf 140° geht sämmtliche Salzsäure verloren und es hinterbleibt eine chlorfreie Verbindung, $C_{16}H_{14}O$, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 53 bis 54° schmilzt. Dieselbe ist isomer der bei der Condensation mit Kalilauge entstehenden, bei 71° schmelzenden Substanz. Eine nähere Untersuchung wird erst entscheiden können, ob ersteres Stilbylmethylketon und letzteres Cinnamenylbenzylketon ist, oder umgekehrt. Das bei 71° schmelzende Keton lagert sich nicht bei längerem Erhitzen auf 150° in das niedriger schmelzende um. 3. *Condensation mit Schwefelsäure.* Phenylaceton und Benzaldehyd wurden in molekularen Verhältnissen in Eisessig gelöst und dann mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es ent-

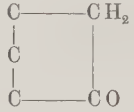
standen bei diesem Versuche immer nur geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs, der sich aus Alkohol in blättchenartigen Krystallen ausscheidet und bei 120° schmilzt. *Kb.*

Victor Kaufmann[1]) berichtete über ein *Analogon des Indigos in der Indenreihe, das Diphtalyläthen.* Er fand, dafs bei der Oxydation des Diketohydrindens mit Wasserstoffsuperoxyd oder Kaliumpersulfat, je nach den Reactionsbedingungen, vier verschiedene, wohl charakterisirte Körper erhalten werden, nämlich 1. ein grüner, durch Zersetzung mit verdünnten Säuren gelb werdender, das Kaliumsalz des Diphtalyläthans, des dem Indigweifs entsprechenden Körpers in der Indenreihe darstellenden Körper; 2. ein rother, das Analogon des Indigos darstellender, Diphtalyläthen oder Indenigo benannter Körper; 3. ein braungelber, wahrscheinlich dem Isatin entsprechender, Triketohydrinden oder Indantrion benannter Körper, und 4. als Endproduct der Oxydation eine wahrscheinlich mit der Phenäthylonsäure-(2)-methylsäure-(1) identische Säure. Das als Ausgangsmaterial für die Versuche dienende Diketohydrinden wurde nach den Angaben von Wislicenus und Kötzle[2]) durch Zersetzung des durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phtalsäurediäthyläther und Essigäther erhaltenen Natriumdiketohydrindencarbonsäurediäthyläthers in möglichst concentrirter wässeriger Lösung bei 70 bis 75° mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Durch halbstündiges Erhitzen in einer $^1/_2$- bis $^3/_4$ proc. Wasserstoffsuperoxydlösung (50 ccm) unter Zusatz von Kalilauge (2,25 g) wird das Diketohydrinden (5 g) in ein Gemisch von Diphtalyläthankalium, Diphtalyläthan und Diphtalyläthen übergeführt, welchem das Diphtalyläthankalium durch Extraction mit siedendem Alkohol entzogen wird. So gewonnen stellt das *Diphtalyläthankalium*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)CK-CH(-CO-, -CO-)C_6H_4$, ein dunkelgrünes Krystallmehl, dar. Wird das rohe Oxydationsproduct des Diketohydrindens mit Eisessig, worin das Diphtalyläthankalium und das Diphtalyläthen löslich sind, ausgekocht, so hinterbleibt das *Diphtalyläthan*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)CH-CH(-CO-, -CO-)C_6H_4$, als amorphes, gelbes, in den üblichen Lösungsmitteln schwer lösliches, aus siedendem Anilin in mikroskopischen, unter Zersetzung über 200° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Pulver. Das *Diphtalyläthen* (*Indenigo*), $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=C(-CO-, -CO-)C_6H_4$, wird am besten erhalten, indem man Diketohydrinden (5 g) mit Kaliumhydroxyd (2,2 g) in Wasser (50 ccm) löst und allmählich mit

[1]) Ber. **30**, 382. — [2]) JB. f. 1889, S. 1561 ff.

80 proc., mit Ammoniak neutralisirtem Kaliumpersulfat (11,25 g) versetzt. Zur Vollendung der Reaction erhitzt man auf dem Wasserbade, wobei man zur Neutralisation der sich bildenden Schwefelsäure nach und nach die berechnete Menge Lauge zusetzt. Der gebildete, abfiltrirte Niederschlag wird mit alkalischem, heifem Wasser ausgewaschen, mit Eisessig einige Male ausgekocht und aus Xylol oder Anilin umkrystallisirt. Das so erhaltene *Diphtalyläthen* bildet feine, glänzende, alizarinrothe, über 200° unter theilweiser Zersetzung sublimirende, in den üblichen Lösungsmitteln schwer lösliche Nadeln, und löst sich in gewöhnlicher Schwefelsäure mit eosinrother Farbe und Fluorescenz, in 48 proc. Schwefelsäure mit blaurother Farbe. Das bei der Oxydation des Diketohydrindens mit 3- bis $3^1/_2$ proc. Wasserstoffsuperoxydlösung neben Diphtalyläthen entstehende *Triketohydrinden* (*Indantrion*), C_6H_4(–CO–, –CO–)CO, krystallisirt aus Eisessig in braungelben, in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslichen, unter Zersetzung bei 190 bis 206° schmelzenden Blättchen. Die *Phenäthylonsäure-(2)-methylsäure-(1)*, C_6H_4(–COOH, –COCOOH), endlich liegt wahrscheinlich in dem durch Einwirkung von 4 Mol. Kaliumpersulfat auf eine neutral gehaltene Diketohydrindenlösung erhaltenen Producte vor. *Wt.*

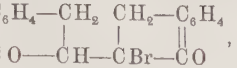
E. Revis u. F. St. Kipping. Derivate des α-Hydrindons [1]). — Das α-Hydrindon besitzt nach Revis und Kipping insofern eine Aehnlichkeit mit dem Campher nach der Formel von Bredt, als beide den Complex



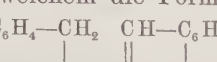
in Verbindung mit einer geschlossenen Kette zeigen. In einem gewissen Grade zeigt sich auch eine entsprechende Aehnlichkeit in den Reactionen beider Körper, die Bildung von Phtalsäure bei der Oxydation entspricht der Entstehung von Camphersäure aus Campher. Das Dibromhydrinden ähnelt dem Dibromcampher in seiner Beständigkeit gegen Salpetersäure. Analog dem Campher bildet es ein Isonitrosohydrinden, aber damit ist die Aehnlichkeit der beiden Ketone auch erschöpft. Die auffallende Leichtigkeit, mit welcher das α-Hydrindon Condensationsproducte liefert, geht dem Campher ab. Während der Bromcampher gegen alkoholisches

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 238.

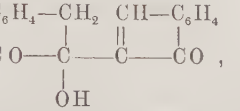
Kali sehr beständig ist, geht Monobromhydrindon hierbei leicht in einen Körper



Hydrindonylbromhydrindon, über. Dibromhydrindon liefert hierbei Indonylbromhydrindon, welchem die Formel



zugeschrieben wird. Behandelt man Hydrindon mit einer Auflösung von Br in NaOH, so entsteht ein Condensationsproduct von der Formel



Indonylhydroxyhydrindon genannt. Eine Umlagerung des Hydrindoxims, etwa in Hydrocarbostyril, liefs sich nicht durchführen; Versuche hierzu führten nur zu Condensationsproducten des freien Ketons. Das Isonitrosohydrindonnatrium existirt in einer blafsgelben und scharlachrothen Modification, welch letztere beim Erhitzen entsteht, aber nur in der Wärme beständig ist. Bei der Darstellung des α-Hydrindons aus Hydrozimmtsäurechlorid ist von grofser Wichtigkeit, dafs frisch bereitetes Aluminiumchlorid in Anwendung kommt [1]). Sein in schönen Prismen krystallisirtes Semicarbazon scheint 7 Mol. Wasser zu erhalten und schmilzt wasserfrei bei 239°, nachdem es bei 220° braun geworden ist. Hydrindonylbromhydrindon besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, krystallisirt monosymmetrisch (100 . $\bar{1}$01 . 001 . 101 . 110 . 22$\bar{1}$). Indonylbromhydrindon krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6, bildet damit lange farblose Krystalle, die bei 110° unscharf schmelzen. Indonylhydroxyhydrindon besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, seine Constitution kann nicht als sicher aufgeklärt gelten. Hydrindonazin, $C_{18}H_{16}N_2$, schmilzt bei 164 bis 165° und kann aus dem Keton mit Hydrazinsulfat unter Zusatz von Alkali gewonnen werden. Amidohydrindon entsteht durch Reduction des Oxims in verdünnter Essigsäure mit Na-Amalgam. Es wurde durch Darstellung von Oxalat, Acetat, Nitrat charakterisirt. Seine Benzoylverbindung schmilzt bei 142 bis 143°, die Benzylidenverbindung (durchsichtige Prismen) bei 74 bis 75°. *Mg.*

[1]) Chem. Soc. J. 66, 484.

C. Liebermann. Ueber eine Farbstoffgruppe aus Anhydrobisdiketohydrinden [1]). — Eine gewisse Aehnlichkeit in der wahrscheinlichen Constitutionsformel des *Anhydrobisdiketohydrindens*, $C_{18}H_{10}O_3$, mit jener des Cörulignons gab Veranlassung, zu versuchen, ob der erstere Körper in ähnlicher Weise mit aromatischen, primären Basen reagirt, wie der letztere. In der That tritt die Bildung von Farbstoffen ein, wenn man heifse Lösungen des Anhydrobisdiketohydrindens mit heifsen Lösungen der Amine vermischt. Die in Chloroform und Aceton reichlich löslichen, in Wasser meist unlöslichen Condensationsproducte entstehen jedoch durch Austritt eines Moleküls Wasser aus je einem Molekül Amin und Anhydrobisdiketohydrinden, besitzen also die allgemeine Formel $C_{18}H_{10}NXO_2$. Sie zeigen keine basischen Eigenschaften, dagegen einen recht schwachen Säurecharakter, indem sie durch kochende Alkalien oder durch alkoholisches Kali mit rothgelber Farbe in Lösung gehen und aus solcher Lösung durch schwache Säuren wieder ausgeschieden werden. Durch kochende alkoholische Salzsäure werden die Condensationsproducte in ihre Componenten zerlegt. Secundäre und tertiäre Basen geben mit Anhydrobisdiketohydrinden keine gefärbten Condensationsproducte. Dagegen entstehen dieselben, wenn auch in viel schlechterer Ausbeute, aus Diketohydrinden, $C_9H_6O_2$, und aromatischen Aminen. Mit negativem Erfolge wurden ferner folgende Körper mit Aminen in Reaction gebracht: Phenyldiketochlorhydrinden, Monobrom- und Dibromanhydrobisdiketohydrinden, Bisdiketohydrinden, Diphtalyläthen, Diphtalyläthan, 3-4-Dioxybenzalindandionmonomethyläther, Anthrachinonfarbstoffe, α- und β-Naphtochinon, Phenanthrenchinon, Chryso- und Picenchinon, Euxanthon, die Oxyketone der aromatischen Reihe u. s. w. *Phenyldiketohydrinden* giebt mit Eisessig und p-Toluidin gekocht schöne orangerothe Blättchen eines *Monotoluids*, $C_6H_4{-}CO{-}CH(C_6H_5){-}C{=}N.C_7H_7$, welches bei 244° schmilzt. — *Anhydrobisdiketohydrinden-p-toluid*, $C_{18}H_{10}O_2.NC_6H_4.CH_3$, bildet dunkel metallglänzende Nadeln, deren Lösungen blau gefärbt sind und welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothoranger Farbe auflösen; vermischt man dieselben mit viel Anhydrid enthaltender Schwefelsäure, so bildet sich eine Sulfosäure. *Anhydrobisdiketohydrinden-ψ-cumidid*, $C_{18}H_{10}O_2.NC_6H_2(CH_3)_3$, krystallisirt in dunkelmetallischen Nadeln; *Anhydrobisdiketohydrinden-β-naphtalid*, $C_{18}H_{10}O_2.N.C_{10}H_7$, ist dem vorigen sehr ähnlich; *Anhydrobisdiketohydrinden-m-amidobenzoësäure*, $C_{18}H_{10}O_2.NC_6H_4.CO_2H$,

[1]) Ber. 30, 3137—3144.

löst sich leicht in wässerigem Alkali mit rother Farbe auf; *Anhydrobisdiketohydrinden-p-chloranilin*, $C_{18}H_{10}O_2 . N . C_6H_4Cl$, ist relativ schwer löslich. Aufserdem wurden Farbstoffe gewonnen mit Anilin, p-Bromanilin, α-Naphtylamin, m-Amidophenol, Amidothymol, p-Anisidin, sulfanilsaurem Natrium, o-Toluylendiamin, p-Phenylendiamin, p-Diamidodiphenylmethan u. a. *Sd.*

Victor Meyer und W. Scharvin. Ueber Hexahydrobenzophenon und seine Oxime[1]). — Seither konnte man von den unsymmetrischen Ketonen a–CO–b nur dann zwei raumisomere Ketoxime erhalten, wenn a und b beide aromatische Reste waren. Claus legte diese Thatsachen zu Gunsten seiner Ansicht aus, dafs die Isomerie der Oxime nicht als eine räumliche aufzufassen wäre. Die Verfasser haben nun festgestellt, dafs auch dann Isomerie eintritt, wenn nur ein Benzolkern vorhanden ist, aber der zweite Rest ein hexahydroaromatischer ist. Es wurde das *Hexahydrobenzophenon* mit zwei isomeren Oximen dargestellt. Das Keton wurde erhalten durch Einwirkung des Hexahydrobenzoësäurechlorids auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium. Es bildet farblose Nadeln von süfslichem Geruch, Schmelzp. 54°. Das Chlorid der Hexahydrobenzoësäure wurde erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die von Markownikow dargestellte Säure, Siedep. 179°. Es ist eine dem Benzoylchlorid ähnliche, stechend riechende Flüssigkeit. Zur Oximirung des Ketons wurden gleiche Theile desselben und salzsaures Hydroxylamin in verdünntem Alkohol gelöst und nach Zusatz einer wässerigen Lösung von 2 Thl. Natronlauge über Nacht stehen gelassen. Bei der Neutralisation erhält man das Oxim. Die α- und β-Formen lassen sich durch fractionirte Fällung der essigsauren Lösung des Oxims mit Wasser isoliren. *α-Hexahydrobenzophenonoxim* ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in dünnen, schräg abgeschnittenen, glänzenden Nadeln, Schmelzp. 155°[2]). *β-Hexahydrobenzophenonoxim* ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in kurzen Prismen von charakteristischem Habitus, Schmelzp. 111°. Nach diesem Ergebnifs untersuchten die Verfasser noch das Verhalten eines nach der Formel $C_6H_5 . CO . R$ zusammengesetzten Ketons bei der Oximirung. Es wurde hierzu das aus Caprilsäurechlorid und Benzol mittelst Chloraluminium dargestellte *Octanoylbenzol* gewählt. Das Keton stellt farblose Nadeln dar, Schmelzp. 22°, Siedep. 164° bei 15 mm Druck und giebt nur *ein* Oxim, das in Nadeln krystallisirt und bei 50° schmilzt. *Kb.*

---

[1]) Ber. **30**, 1940. — [2]) Vgl. Berichtigung, daselbst, S. 2862 (Anmerk.).

W. Scharvin. Ueber die Oxime des Hexahydrobenzophenons und Hexahydropropiophenons [1]). — Die Unterschiede der beiden Oxime [2]) des Hexahydrobenzophenons treten noch mehr hervor, wenn man dieselben der Beckmann'schen Umlagerung unterwirft. Das α-Oxim lagert sich sehr langsam um, das entstandene Product wurde als *Benzhexahydroanilid* charakterisirt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nadeln, Schmelzp. 147°. Hiernach kommt dem α-Oxim die folgende Configuration zu:

$$\begin{matrix} C_6H_{11}.C.C_6H_5 \\ \| \\ OH.N \end{matrix}.$$

Die Umlagerung des β-Oxims vollzieht sich im Gegensatz zu der des α-Oxims momentan. Es entsteht dabei *Hexahydrobenzanilid*, das aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirt und bei 130 bis 131° schmilzt. Die Configuration des β-Oxims ist demnach

$$\begin{matrix} C_6H_{11}C.C_6H_5 \\ \| \\ N.OH \end{matrix}.$$

Verfasser hat im Anschlufs hieran noch das Verhalten eines Ketons mit einem hydroaromatischen und einem aliphatischen Kern untersucht und dazu das *Hexahydropropiophenon* verwendet. Das Keton wurde durch Einwirkung von 1 Mol. Hexahydrobenzoylchlorid auf 2 Mol. Zinkäthyl dargestellt. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit, Siedep. 195°. Mit Bisulfit vereinigt es sich nicht. Das Keton bildet bei der Einwirkung von Hydroxylamin in der Kälte nur *ein* Oxim, das aus verdünntem Alkohol in durchsichtigen Tafeln krystallisirt, Schmelzp. 72 bis 73°. Da dieses Oxim bei der Beckmann'schen Umlagerung in das Propionylderivat des Hexamethylenamins übergeht, so ergiebt sich für dasselbe die folgende Configuration:

$$\begin{matrix} C_6H_{11}.C.C_2H_5 \\ \| \\ OH.N \end{matrix}.$$

Das Keton verhält sich also bei der Oximirung wie die aliphatisch-aromatichen Ketone. Das Hexahydrophenyl fungirt dann ähnlich dem Phenyl. *Kb.*

A. Gardeur. Ueber Triphenyläthanon [3]). — Verfasser suchte die beiden Isomeren des Triphenyläthanons [4]), das Keton in der Enolform, $(C_6H_5)_2.C{=}COH.C_6H_5$, und das Triphenyläthanoxyd,

[1]) Ber. **30**, 2862. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Belg. Acad. Bull. **34**, 67. — [4]) Klingemann, Ann. Chem. **275**, 88 und Collet, JB. f. 1896, S. 1418.

$$(C_6H_5)_2 . C . CH . C_6H_5,$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

darzustellen. Das Oxyd konnte erhalten werden, während das Enol nur in Form seiner Benzoylverbindung zu isoliren war. Das *Triphenyläthanon* wurde nach der von Delacre[1]) angegebenen Methode aus Benzol, Trichloracetylchlorid und Aluminiumchlorid gewonnen, Schmelzp. 136°, Siedep. 360°. Der *Benzoylester* des Triphenyläthanons soll nach Saint-Pierre durch Erhitzen einer Mischung von Keton und Benzoylchlorid entstehen. Verfasser erhielt hierbei aber immer negative Resultate und wandte deshalb folgendes Verfahren an: 4 bis 5 g des Ketons wurden mit einem kleinen Ueberschufs von Benzoylchlorid im geschlossenen Rohre zwei bis drei Trage auf eine Temperatur von 240° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde nach der Behandlung mit Wasser und Alkohol aus Eisessig umkrystallisirt. Der entstandene Benzoylester ist mit dem von Saint-Pierre dargestellten identisch, schmilzt bei 151° und geht bei der Verseifung mit caustischem Kali in Triphenyläthanon und Benzoësäure über. Die Constitution des Benzoylesters kann durch folgende zwei Formeln ausgedrückt werden: $(C_6H_5)_2 . C{=}C . (OCOC_6H_5) . C_6H_5$ und $(C_6H_5)_2{=}C{=}(COC_6H_5)_2$. Nach der ersten Formel wäre die Verbindung ungesättigt, aber es wird weder beim Erhitzen im geschlossenen Rohre noch bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff aufgenommen. Dagegen spricht zu Gunsten der ersteren Enolformel das Verhalten des Esters gegen Natriumamalgam. Wenn man eine alkoholische Lösung des Benzoylesters mit Natiumamalgam behandelt, so wird der Ester zunächst verseift und dann zu Triphenyläthanol reducirt. Das Enol selbst konnte nicht isolirt werden, auch nicht bei langsamer Verseifung, es wurde stets die Ketoform, das Triphenyläthanon, erhalten. Nach der Untersuchung von Delacre kann in dem Keton leicht ein Wasserstoff durch Kalium oder Natrium ersetzt werden, wenn die Metalle auf eine warme Lösung des Ketons in Benzol einwirken. Dieses Natriumderivat des Triphenyläthanons liefert beim Erhitzen mit Monochlorbenzol im geschlossenen Rohre *Triphenylmethan*. Nach dieser Reaction entspricht der Natriumverbindung die Formel $(C_6H_5)_2 . CNa . CO . C_6H_5$. Aus einem solchen Körper kann normaler Weise nur Tetraphenyläthanon erhalten werden, das aber durch Spaltung in Triphenylmethan übergeht. *Triphenylbromäthanon*, $(C_6H_5)_2 CBr . CO . C_6H_5$, ist von Delacre bei der Einwirkung von Brom auf die Lösung

[1]) Bull. soc. chim. [3] **13**, 857.

des Ketons in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff erhalten und durch Verseifung in den bei 84° schmelzenden tertiären Alkohol, *Triphenyläthanolon*, $(C_6H_5)_2C.OH.CO.C_6H_5$, übergeführt worden. *Triphenylchloräthanon*, $(C_6H_5)_2.CCl.CO.C_6H_5$, entsteht durch Einleiten von Chlor in eine nahezu zum Sieden erhitzte Lösung von Triphenyläthanon in Ligroin. Es ist ein gelbliches, viscoses Oel, das durch Wasser in Triphenyläthanolon zersetzt wird. Das Triphenyläthanolon wird aber besser durch Erhitzen von benzoësaurem Silber mit Triphenylbromäthanon auf 200° im geschlossenen Rohre während 24 Stunden dargestellt. Das Reactionsproduct, der *Benzoësäureester* des Triphenyläthanolons, krystallisirt aus Alkohol oder Essigsäure in Nadeln, schmilzt bei 169° und geht bei der Behandlung mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung in Triphenyläthanolon und Benzoësäure über. Das Triphenyläthanolon geht in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin eine in kleinen Nadeln krystallisirende Verbindung ein, Schmelzp. 144°, die wahrscheinlich das *Hydrazon* des Alkohols darstellt. Triphenyläthanon liefert das aus Essigsäure in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirende *Triphenyläthanonphenylhydrazon*, Schmelzp. 156°. *Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Triphenyläthanon.* Wenn man auf eine Lösung von Triphenylbromäthanon in Essigsäure Zinkstaub einwirken läfst, so wird zunächst das Halogen durch Wasserstoff ersetzt und dann die Ketongruppe reducirt. Es entsteht das *Triphenyläthanol.* Zur Abscheidung desselben fällt man nach dem Filtriren mit Wasser und digerirt den Niederschlag mit Alkohol, der das unzersetzte Keton zurückläfst. *Triphenyläthanol* krystallisirt aus Ligroin in weifsen Nadeln, Schmelzp. 87°. Der *Benzoylester* desselben, der durch Erhitzen von Triphenyläthanol und Benzoylchlorid entsteht, bildet weifse, kleine Nadeln, Schmelzp. 145°. Da der Wasserstoff des Triphenyläthanons leicht durch Halogen ersetzt werden kann, hoffte Verfasser durch Einwirkung von Brom auf das Triphenyläthanol zum entsprechenden Bromid, $(C_6H_5)_2.C.Br.CH.OH.C_6H_5$, zu gelangen. Dieses Bromid konnte befähigt sein, durch Abspaltung von Bromwasserstoff entweder das gesuchte Enol, $(C_6H_5)_2.C{=}COH.C_6H_5$, oder auch das Oxyd des Triphenyläthylens,

$$(C_6H_5)_2.C\underset{O}{\diagdown\diagup}C.H.C_6H_5,$$

zu geben. Zur Darstellung des Triphenylbromäthanols wurden 5 g Triphenyläthanol mit der berechneten Menge Brom in essigsaurer Lösung am Rückflufskühler erhitzt, bis die gelbe Farbe

der Flüssigkeit verschwunden war. Nach dem Abdestilliren des gröfsten Theiles von Eisessig wurde der Rest der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Nadeln wurden aus Essigsäure umkrystallisirt, Schmelzp. 115°. Der entstandene Körper stellt nun nicht das gewünschte Bromid des Triphenyläthanols dar, sondern das *Bromid* des *Triphenyläthylens*, $(C_6H_5)_2.C{=}CBr.C_6H_5$. Dieses Bromid verbindet sich mit Bromwasserstoff zu einem aus Essigsäure in feinen Nadeln krystallisirenden Product, Schmelzp. 106 bis 110°, das aber sehr leicht wieder Bromwasserstoff verliert. Der Benzoylester des Triphenyläthanols giebt ebenfalls bei der Einwirkung von Brom das Bromtriphenyläthylen. Ein analoges *Triphenylchloräthylen*, $(C_6H_5)_2.C{=}CCl.C_6H_5$, ensteht beim Erhitzen von Triphenyläthanon mit Phosphorpentachlorid und bildet kleine, glänzende Stäbchen, Schmelzp. 117°. Bei Verwendung von Phosphorpentabromid erhält man dagegen Triphenylbromäthanon. *Triphenyläthandiol*, $(C_6H_5)_2.C.OH.CHOH.C_6H_5$, das nach seiner Constitution unter Verlust von Wasser in eines der beiden Isomere des Triphenyläthanons übergehen kann, entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man in alkoholischer Lösung das Aethanolon mit der zehnfachen Menge der theoretischen Menge 7- bis 8 proc. Natriumamalgams behandelt. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weifsen Nadeln, Schmelzp. 164°. Das *Biacetat* bildet sich beim Erwärmen des Diols mit Acetylchlorid und schmilzt bei 214°. Die Abspaltung von Wasser aus diesem Diol wurde auf verschiedenem Wege versucht. 1. Wenn man die Verbindung in essigsaurer Lösung erhitzt, so tritt keine Veränderung ein, nur mit der Zeit bildet sich Biacetat. Fügt man jedoch einen Tropfen Salzsäure hinzu, so tritt sofort Umwandlung in Triphenyläthanon ein. 2. Zum gleichen Resultate gelangt man, wenn man HBr in die essigsaure Lösung des Diols einleitet oder 3. bei der Behandlung des Diols mit Chlorzink. Die folgende Methode scheint indessen einen besseren Erfolg zu haben. Man schmilzt Chlorzink und Diol, decantirt hierauf das obenschwimmende Oel und löst letzteres in verdünntem, warmem Alkohol auf. Nach dem Erkalten krystallisirt zunächst Triphenyläthanon aus und hierauf nach einigen Tagen verwachsene Nadeln, die bei 100 bis 102° schmelzen und eine Mischung von Triphenyläthanon und einem anderen Producte (wahrscheinlich dem Enol) zu sein scheinen, weil bei erneutem Krystallisiren nur das Triphenyläthanon erhalten wird. Das Triphenyläthandiol geht, wenn es längere Zeit im geschmolzenen Zustande erhalten wird, in Benzaldehyd und Benzhydrol über. Bei der trockenen Destillation des Diols entsteht

neben Benzaldehyd und Benzhydrol noch der in feinen Nadeln krystallisirende Benzhydroläther, $(C_{13}H_{11})_2O$, Schmelzp. 118°. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Diols mit Kalihydrat und Natriumacetat tritt Spaltung in Benzaldehyd und Benzhydrol ein. Bei der Behandlung des Diols mit Zink und Essigsäure geht es in Triphenyläthanon über. Unter gewissen Bedingungen kann jedoch die Abspaltung von Wasser unter Bildung des Oxydes des Triphenyläthylens

$$(C_6H_5)_2 . C . CHC_6H_5$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

eintreten. Diese Verbindung entsteht, wenn man das Diol in trockenem Benzol löst und dieser Lösung Phosphorpentoxyd zufügt und 10 Minuten bis zum Siedepunkte des Benzols erhitzt. Nach dem Filtriren der Lösung destillirt man einen Theil des Benzols ab und überläfst den Rest allmählicher Verdunstung. Das Product krystallisirt man aus Alkohol oder Eisessig um. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet es sich in Briefcouvert ähnlichen Krystallen aus, Schmelzp. 105°. Beim öfteren Krystallisiren oder beim Erhitzen in saurer Lösung lagert sich das Oxyd in das Triphenyläthanon um. In alkalischer Lösung scheint es dagegen beständig zu sein. *Kb.*

R. Löwy. Ueber Gallacetophenon [1]). — Das in der Seitenkette bromirte Gallacetophenon stellt Verfasser mit sehr gutem Erfolg aus dem *Triacetylgallacetophenon* dar. Letzteres wird erhalten, wenn 1 Thl. Gallacetophenon mit der dreifachen Menge Acetanhydrid und 1 Thl. entwässertem Natriumacetat eine halbe Minute gekocht und die Mischung dann in Wasser gegossen wird. Es krystallisirt aus Aether-Alkohol in farblosen, dicken Krystallen, Schmelzp. 83°. Aus diesem Triacetylderivat entsteht durch Bromiren das bei 103° schmelzende Triacetylgallacetophenonbromid. *Kb.*

Pietro Bartolotti. Derivate des Benzophenons. II. Mittheilung [2]). — Die Darstellung des *Benzoguajacols*, $C_6H_5CO.C_6H_3.OH.OCH_3$, ist folgende: 10 g Guajacol, 18 g Benzoylchlorid und 8 g Chlorzink werden bis zum Nachlassen der Salzsäureentwickelung in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Rohr auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser gewaschen und dann 24 Stunden mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat in Berührung gelassen. Nach dem Abgiefsen

---

[1]) Ber. 30, 1465. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, I, 280; vgl. JB. f. 1896, S. 1429.

der Carbonatlösung wird das Product gewaschen, in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Natronhydrat verseift. Die gelbbraune Lösung wird nach Zusatz von Wasser mit Schwefelsäure angesäuert und der erhaltene Körper von Neuem mit Soda behandelt und schliefslich aus Alkohol krystallisirt. Die Verbindung stellt hellgelbe Krystalle dar, Schmelzp. 131 bis 132°. Die Reaction zerfällt in zwei Theile:

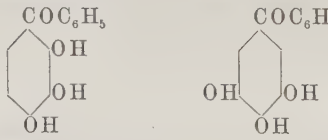
I. $C_6H_4OH.OCH_3 + C_6H_5COCl = HCl + C_6H_4OCH_3.OCO.C_6H_5$.
II. $C_6H_4.OCH_3.O.COC_6H_5 + C_6H_5COCl = HCl + C_6H_5CO.C_6H_3.OCH_3.O.CO.C_6H_5$.

Acetylbenzoguajacol bildet weifse Prismenbüschel, Schmelzp. 105 bis 106°. *Benzoveratrol* entsteht entweder durch Methyliren des Benzoguajacols mit Hülfe von Jodmethyl, Methylalkohol und Kalilauge oder durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Veratrol in Gegenwart von Chlorzink. Es bildet weifse Krystalle, Schmelzp. 101 bis 102°. *Dinitrobenzoguajacol*, $C_6H_5.CO.C_6H.OCH_3.OH(NO_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzoguajacol, das in Eisessig gelöst ist. Es stellt lebhaft gelbe Krystalle dar, Schmelzp. 188 bis 189°, die in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind. *1,2-Dioxybenzophenon* läfst sich aus Benzoguajacol, Acetylbenzoguajacol und Benzoveratrol mit Hülfe von Jodwasserstoff darstellen. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in dünnen Prismen, die zu Büscheln gruppirt sind, Schmelzp. 134°. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Die Färbung geht auf Zusatz von Ammoniak oder Ammoncarbonat in eine rothbraune über. Die Lösung in Alkali ist je nach der Concentration gelb oder rothbraun gefärbt. Die ammoniakalische Lösung reducirt in der Kälte Silbernitratlösung. Nach diesen Reactionen identificirt Verfasser diese Verbindung mit dem *Benzopyrocatechin* von Döbner[1]), obwohl der Schmelzpunkt für letztere Verbindung zu 145° angegeben ist. Beide Substanzen geben ein *Dibenzoylderivat*, das bei 95° schmilzt. *Kb.*

Pietro Bartolotti. Derivate des Benzophenons. III. Mittheilung[2]). — Bei der directen Einwirkung von Benzoylchlorid auf Trimethylpyrogallol in Gegenwart von Chlorzink bei 100° entsteht nicht das Trimethylbenzopyrogallol, sondern die bei der Reaction auftretende Salzsäure spaltet eine Methylgruppe ab und es bildet sich das *Dimethylbenzopyrogallol*, $C_6H_5CO.C_6H_2(OCH_3)_2.OH.1.2.3$, isomer dem Hydrocotoin. Ein Theil dieses Dimethyl-

[1]) JB. f. 1881, S. 614. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II, 18.

benzopyrogallols wird durch das Benzoylchlorid gleichzeitig in *Benzoyldimethylbenzopyrogallol* übergeführt. Beide Verbindungen sind leicht mit Natronlauge zu trennen. *Dimethylbenzopyrogallol*, das als Hauptproduct erhalten wird, krystallisirt aus Essigäther in grossen, gelben Prismen, Schmelzp. 130 bis 131°, und ist in Natriumhydroxyd löslich, in Alkalicarbonat unlöslich. *Acetyldimethylbenzopyrogallol*, $C_6H_5CO.C_6H_2(OCH_3)_2.O.CH_3CO$, entsteht aus dem Dimethylbenzopyrogallol durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Es krystallisirt aus Alkohol in weifsen Krystallen, Schmelzp. 104 bis 105°. *Benzoyldimethylbenzopyrogallol*, $C_6H_5CO.C_6H_2(OCH_3)_2.O.C_6H_5CO$, läfst sich nach der Schotten-Baumann'schen Reaction aus Dimethylbenzopyrogallol darstellen. Es krystallisirt aus Essigäther in weifsen Krystallen, Schmelzp. 111°. Durch Methyliren des Dimethylbenzopyrogallols mittelst Kalilauge, Methylalkohol und Methyljodid gelangt man zum *Trimethylbenzopyrogallol*. Diese Verbindung entsteht ferner noch durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Chlorzink auf Trimethylpyrogallol, das in einer geeigneten Substanz, z. B. Benzol, gelöst ist. Die Substanz ist flüssig und destillirt erst bei hoher Temperatur. Läfst man auf das Dimethylbenzopyrogallol oder sein Acetylderivat oder das Trimethylbenzopyrogallol Jodwasserstoff einwirken, so erhält man eine aus Wasser krystallisirbare Substanz, Schmelzp. 138°, die sich in kaustischem Alkali mit gelber Farbe löst und deren wässerige Lösung ammoniakalische Silberlösung reducirt. Die Verbindung ist das von Graebe und Eichengrün[1]) dargestellte 1-2-3-Trioxybenzophenon, dessen Constitution einer der beiden Formeln entspricht:

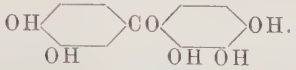


Der Methyläther dieses Trioxybenzophenons, das Trimethylbenzopyrogallol, ist demnach dem Methylhydrocotoin, $C_6H_5CO.C_6H_2(OCH_3)_3$-1-3-5, isomer. *Kb.*

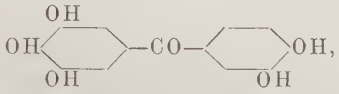
E. Nölting und Alfred Meyer. Ueber einige aromatische Oxyketone[2]). — Verfasser giebt die Darstellung und Eigenschaften von einigen neuen Oxyketonen an und beweist die Constitution der beiden Pentaoxybenzophenone. I. *Pentaoxybenzophenon:*

---

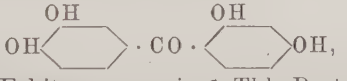
[1]) JB. f. 1891, S. 1529. — [2]) Ber. **30**, 2590.



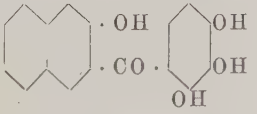
Je 1 Thl. Protocatechusäure und Pyrogallol wurden mit 3 Thln. Chlorzink eine Stunde auf 145° erhitzt. Das Product krystallisirt aus heifsem Wasser in hellgelben Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Es ist leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol und Ligroin, Schmelzp. 192 bis 193°. Concentrirte Schwefelsäure scheint das Keton in Protocatechusäure und Zersetzungsproducte des Pyrogallols zu zerlegen. Die Ausbeute beträgt 20 Proc. der Theorie. Das wasserfreie Keton ist intensiver gefärbt. Die Condensationen mit Pyrogallol scheinen in der Weise stattzufinden, dafs die Substituenten im Pyrogallolrest die Stellungen 1-2-3-4-CO.OH.OH.OH einnehmen. II. *Pentaoxybenzophenon*:



entsteht analog I. aus Gallussäure und Brenzcatechin und bildet feine, gelbe Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Es ist leicht löslich in heifsem Wasser, verdünntem Alkohol, Aceton und unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin, Schmelzp. 266°. Ausbeute 3 bis 4 Proc. Das wasserfreie Keton ist fast farblos. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst das Keton mit rother Farbe ohne Zersetzung auf, dagegen tritt beim Erhitzen Zerlegung in Protocatechusäure ein. III. *Tetraoxybenzophenon:*

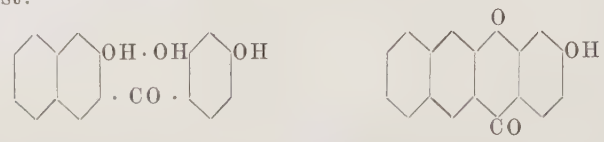


bildet sich beim Erhitzen von je 1 Thl. Protocatechusäure und Resorcin mit 3 Thln. Chlorzink auf 140°. Ausbeute 40 Proc. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in braungelben, 2 Mol. Wasser enthaltenden Kryställchen, Schmelzp. 199°, und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, weniger in Wasser. Die wässerige Lösung fluorescirt grün. IV. *Tetraoxyphenylnaphtylketon:*



Zur Darstellung dieses Ketons wurden 1 Thl. β-Oxynaphtoësäure, 3 Thle. Pyrogallol und 3 Thle. Chlorzink auf 145° erhitzt, bis die geschmolzene Masse erstarrte. Nach dem Waschen mit kaltem

und mit heifsem Wasser, sowie concentrirter Natriumacetatlösung wurde das Product aus verdünntem Alkohol oder Aceton umkrystallisirt. Das Keton bildet kleine, gelbe Krystalle, Schmelzp. 287 bis 289°. V. Bei der Condensation von β-Oxynaphtoësäure mit Resorcin entstand eine Substanz, die nach der Analyse als ein Gemisch von Trioxyphenylnaphtylketon und Oxyxanthon anzusehen ist:



Der Versuch, β-Oxynaphtoësäure mit Brenzcatechin zu condensiren, war ohne Erfolg. Die hier genannten Ketone sind gelbe Beizenfarbstoffe. *Kb.*

L. Schnell. Ueber das Färbevermögen von Maclurin [1]). — Gut gereinigtes *Maclurin* färbt in der Hitze mit Eisenbeize oder Thonerdebeize versehenen Baumwollstoff schwach an. Das Präparat behielt auch diese Färbeeigenschaften, nachdem es wiederholt mit Bleiessig gereinigt worden war. Auch das von Ciamician aus Maclurin mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium dargestellte Cumarinderivat, $C_6H_2(OH)_2{-}C[C_6H_3(OH)_2]{=}CH{-}CO{-}O$, besitzt dieselben Färbeeigenschaften wie das Maclurin. *Sd.*

A. G. Perkin. Derivate des Maclurins [2]). — Das früher hergestellte *Maclurinazobenzol*, $C_{13}H_8O_6[N_2C_6H_5]_2$ [3]), wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein *Triacetylmaclurinazobenzol*, $C_{13}H_5O_6(C_2H_3O)_3(N_2C_6H_5)_2$, übergeführt. Dasselbe bildet glänzende, feine, orangegelbe Nadeln, welche bei 240 bis 243° unter Zersetzung schmelzen. Es ist wenig löslich in heifser Essigsäure und Cumol. Kochende Alkalien und verdünnte Mineralsäuren spalten es unter Rückbildung des Maclurinazobenzols. *Phloroglucinazobenzol* liefert bei gleicher Behandlung nur ein in orangerothen, glänzenden Nadeln krystallisirendes *Monoacetylderivat.* Maclurin enthält den Phloroglucinrest; Maclurin liefert ein Pentaacetylderivat und das Maclurinazobenzol nur ein Triacetylderivat. Ebenso giebt das Phoroglucinazobenzol nur ein Monoacetylderivat; in beiden Fällen müssen daher in den Azobenzolverbindungen zwei Ketongruppen angenommen werden. *Sd.*

---

[1]) Mittheilungen des Technolog. Gewerbe-Museums, Wien, **7**, 171—172; Chem. Soc. Ind. J. **16**, 1011. — [2]) Chem. Soc. J. **71**, 186—191. — [3]) Daselbst **67**, 933.

Goffredo Vignolo. Die Base des Hypnoacetins und ihre Derivate[1]). — Das vom Verfasser bereits früher[2]) kurz beschriebene *Hypnoacetin (Acetophenonacetylparamidophenoläther)*, $C_2H_3O\,NH.C_6H_4.O.CH_2.CO.C_6H_5$, wird dargestellt durch zwei- bis dreistündiges Kochen alkoholischer Lösungen von Monobromacetophenon und Acetylparamidophenol, dem man die berechnete Menge Kalihydrat, in gleichem Gewicht Wasser gelöst, hinzufügt. Werden die genannten Lösungen ohne Erwärmung gemischt, so erhält man eine gröfsere Ausbeute an Hypnoacetin, dasselbe ist jedoch weniger rein. In keinem Falle übersteigt die Ausbeute 50 Proc. der berechneten. Das Hypnoacetin krystallisirt in durchsichtigen, feinen Blättchen von Perlmutterglanz, es schmilzt bei 160° unter Zersetzung, ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Bei 23,7° löst es sich in 274,6 Thln. absolutem Alkohol, bei 23,3° in 353,8 Thln. Alkohol von 85 Proc. Durch Chlorwasserstoffsäure wird das Hypnoacetin verseift. Das zur Trockne verdampfte Verseifungsproduct giebt mit Salpetersäure eine intentiv violette Färbung, welche durch concentrirte Schwefelsäure in Rubinroth umschlägt. Das mit Chlorwasserstoffsäure entstehende Verseifungsproduct des Hypnoacetins ist das Hydrochlorid einer Base des *Acetophenonparamidophenoläthers*, $NH_2.C_6H_4.O.CH_2.CO.C_6H_5$, welche aus der verdünnten Lösung durch Alkalihydrat als feiner, krystallinischer Niederschlag erhalten wird. Die Base krystallisirt aus Benzol in harten Krystallaggregaten; sie schmilzt bei 95°, ist sehr wenig löslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff, sehr löslich in warmem Alkohol, in Benzol und Chloroform. In trockenem Zustande ist die Base ziemlich luftbeständig, feucht dagegen schwärzt sie sich rasch an der Luft und am Licht. Sie reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat unter Spiegelbildung. Bei der Oxydation mittelst Permanganats in saurer Lösung liefert sie Benzoësäure. Die Base bildet wohlcharakterisirte Salze. Das *Hydrochlorid*, lange, feine, luft- und lichtempfindliche Nadeln, schmilzt bei 201°. Das *saure Sulfat*, Schmelp. 188°, und das *neutrale Sulfat*, Schmelzpunkt über 210°, enthalten beide 1 Mol. Krystallwasser. Das *Nitrat* schmilzt bei etwa 160°, das *Pikrat* bei 177°. Das *Benzoylderivat* schmilzt bei 166°, das *Oxim* ist in Aether äufserst löslich, das Phenylhydrazon schmilzt bei 128°. — Werden äquimolekulare Mengen von Aethylenbromid und

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, I, 70—72, 122—127. — [2]) Daselbst [5] 4, I, 358—361.

Acetophenonparamidophenoläther unter Zugabe von Natriumacetat im Oelbade zwei Stunden lang auf höchstens 145° erhitzt, so erhält man *Di-p-oxyacetophenondiphenylpiperazin*:

$$C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_4.N<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4.O.CH_2.CO.C_6H_5,$$

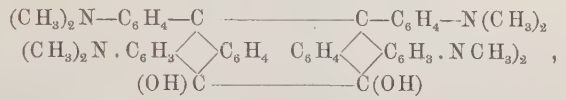
welches gereinigt ein weifses, krystallinisches Pulver darstellt. Dasselbe ist fast unlöslich in Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Essigester und Aceton, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform und Aethylenbromid, und schmilzt bei 175°. — Bei Einwirkung von Kaliumcyanat im Ueberschufs auf das Hydrochlorid des Acetophenonparamidophenoläthers in wässeriger Lösung bei Wasserbadtemperatur entsteht *p-Oxyacetophenonphenylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.C_6H_4.O.CH_2.CO.C_6H_5$, feine, licht- und luftempfindliche Nadeln ohne Geschmack, wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, mäfsig löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Der Körper zersetzt sich durch langes Kochen seiner Lösung und schmilzt bei 160° unter Zersetzung. — Nach Untersuchungen von Luigi Devoto hat das Hypnoacetin auf den Menschen antithermische, analgische und hypnotische Wirkung und ist in täglichen Gaben von 0,25 bis 1 g nicht schädlich. Von Fausto Badano sind die physiologischen Wirkungen des salzsauren Acetophenonparamidophenoläthers an Thieren studirt worden. *Hr.*

A. Haller et A. Guyot. Sur le vert phtalique; préparation et constitution[1]). — Die Entstehung des von O. Fischer[2]) beschriebenen Phtalgrüns aus Dimethylanilin und Phtalylchlorür führen die Verfasser auf eine Verunreinigung des letzteren durch Phtalyltetrachlorid zurück. Sie fanden, dafs aus käuflichem Phtalylchlorür und Benzol neben Diphenylphtalid geringe Mengen des Diphenylanthrons[3]) entstehen, was für die Anwesenheit des Tetrachlorürs im Phtalylchlorür beweisend ist. Aus reinem Tetrachlorür und Dimethylanilin in Schwefelkohlenstofflösung bildet sich glatt das *Chlorhydrat des Phtalgrüns*, welches aus theerigem Reactionsproduct durch Umkrystallisiren aus viel Wasser rein erhalten wird und nach Verfassern die Zusammensetzung $C_{32}H_{34}N_3OCl + H_2O$ besitzen soll; goldige Blättchen. *Nitrat*, $C_{32}H_{34}N_3O.NO_3$, goldige Flitter. Die wässerigen Lösungen dieser Salze haben die Farbe des Malachitgrüns, die auf Zusatz von Mineralsäuren orange wird. *Platinsalz*, $(C_{32}H_{34}N_3OCl.3HCl)_2.3PtCl_4$, zinnoberrothe Blättchen. Durch Reduction mit Zinkstaub in saurer

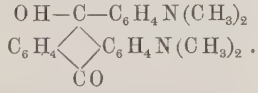
[1]) Compt. rend. 125, 221—223. — [2]) JB. f. 1881, S. 449. — [3]) Compt. rend. 121, 102.

Lösung entsteht die *Leukobase* des Phtalgrüns, $C_{32}H_{35}N_3O$. Prismen, Schmelzp. 235 bis 236°. *v. N.*

A. Haller u. A. Guyot. Sur le tétraméthyldiamidodiphényldianthranoltétraméthylédiamidé symmétrique de l'oxanthranol correspondant[1]). — Die schon von O. Fischer[2]) versuchte Condensation der Tetramethyldiamidodiphenylmethan-o-carbonsäure zu einem Anthranolderivat gelang den Verfassern in Dimethylanilinlösung unter Anwendung des Phosphoroxychlorids als Condensationsmittel. Das aus Toluol in gelben Blättchen krystallisirende Reactionsproduct, das *Tetramethyldiamidodiphenyltetramethyldiamidodianthranol*, $C_{18}H_{14}N_4O_2 + C_7H_8$, enthält 1 Molekel Krystalltoluol, welches bei 130° entweicht, und besitzt folgende symmetrische Structurformel:



Schmelzpunkt ca. 275°. Beim Erhitzen phosphorescirt es in Folge der Oxydation zu einem in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslichen Oxanthranol (der ursprüngliche Körper ist gelb löslich). Durch Oxydation in saurer Lösung mit Kaliumbichromat oder Eisenchlorid entsteht eine intensiv blaue Lösung, welche in der Wärme sich bald entfärbt unter Abscheidung weifser Nadeln des *Tetramethyldiamidophenyloxanthranols*:

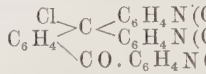


Prismen, Schmelzp. 213°. Leicht löslich in Chloroform und Nitrobenzol, sehr schwer in Alkohol, Aether, Benzol und Toluol. Die in Lösung blau gefärbten Säuresalze dieses Carbinols sind durch Wasser leicht dissociirbar, etwas beständiger ist das Chlorzinkdoppelsalz, welches in Nadeln von bronzenem Reflex krystallisirt. Da die Eigenschaften dieses Oxanthranols mit denjenigen des Fischer'schen Phtalgrüns nicht übereinstimmen, so mufs dem letzteren Körper eine andere Constitution zukommen. *v. N.*

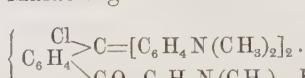
A. Haller u. A. Guyot. Sur le vert phtalique. Constitution[3]). — Auf Vorschlag Rosenstiehl's, der bei Färbeverfahren die grofse Aehnlichkeit des Phtalgrüns und Malachitgrüns bemerkt

[1]) Compt. rend. **125**, 286—288. — [2]) JB. f. 1881, S. 448—454. — [3]) Compt. rend. **125**, 1153—1156.

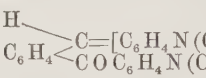
hat, nehmen die Verfasser für das Phtalgrün folgende Constitutionsformel an:



d. h. in der ortho-Stellung durch das Radical $CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$ substituirtes Malachitgrün. Die Formel des Platinsalzes dieser Base:



entspricht dem für Platin gefundenen Werthe (25,9 Proc.); die O. Fischer'schen Analysen der Leukoverbindung stimmen mit der Formel:



überein. Die Verfasser kommen zu dem Resultat, dafs 1. das Fischer'sche Phtalgrün identisch ist mit dem grünen Farbstoff aus Phtalyltetrachlorid und Dimethylanilin. 2. Das Phtalgrün verdankt seine Entstehung bei der Fischer'schen Reaction der Anwesenheit des Phtalyltetrachlorids im Phtalyldichlorid; und 3. das Phtalgrün ist weder als ein Derivat des Phenolanthracens, noch als ein solches des Diphenylanthrons aufzufassen; es gehört zur Triphenylmethangruppe. — In einer Anmerkung weisen die Verfasser darauf hin, dafs die Platinsalze der amidirten Triphenylmethanderivate auf je vier in Chlorhydraten enthaltene Chloratome nur $1^1/_2$ Molekel $PtCl_4$ binden; weil nur die pentavalenten Stickstoffatome an der Fixirung des Platinchlorids theilnehmen.

v. N.

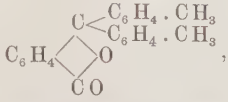
A. Haller und A. Guyot. Synthèses au moyen du tétrachlorure d'orthophtalyle fondant à 88°. (I.) Préparation de la diphénylanthrone[1]). — Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit ist schon vor zwei Jahren publicirt worden[2]). Als neu wäre hier nur eine molekulare Verbindung des *Diphenylanthrons mit Nitrobenzol* zu erwähnen, welche aus den erwärmten Componenten beim Abkühlen in grofsen, gelben Tafeln auskrystallisirt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{26}H_{18}O + {}^1/_2 C_6H_5NO_2$.

v. N.

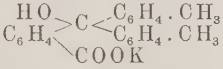
A. Guyot. Synthèses au moyen de tétrachlorure de phtalyle fondant à 88°. (II.) Première partie: Étude de quelques homologues de la diphénylanthrone[3]). — Die vorhergehende Unter-

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 873—879. — [2]) Compt. rend. **121**, 102. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 966—982.

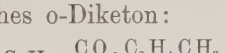
suchung fortsetzend, beschreibt der Verfasser einige, zum Theil neue Phtalylderivate und von diesen derivirende Diphenylanthrone. Das seit längerer Zeit bekannte Ditolylphtalid:



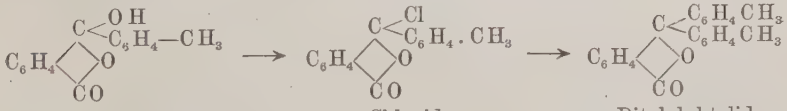
wurde rein und in guter Ausbeute durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 4 bis 5 Thle. reinen Toluols und 1 Thl. Phtalylchlorid bei 70° dargestellt. Als Nebenproduct tritt bei dieser Reaction in geringer Quantität (ca. 1 Proc.) das bei 217° schmelzende Ditolyl-3-methylanthron, welches auch aus Phtalyltetrachlorid und Toluol entsteht. Zur Trennung wurde das durch Umkrystallisiren bereits gereinigte Ditolylphtalid in alkoholischem Kali gelöst und bei 60° mit 2 Vol. Wasser verdünnt; das Ditolylphtalid bleibt dann als ditolylphenylcarbinol-o-carbonsaures Kalium:



in Lösung, während das Ditolylmethylanthron in weifsen Kryställchen ausfällt. In besserer Ausbeute (90 Proc.) entsteht das Ditolylphtalid aus p-Toluyl-o-benzoësäurechlorid und Toluol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid. Herm[1]) erhielt bei dieser Reaction ein Oel, welches o-Diketon:



sein soll; nach Beobachtungen des Verfassers erstarrt dieses Oel zu fast reinem Ditolylphtalid beim Impfen mit einem Krystall jener Substanz. Zur Veranschaulichung der Reactionen giebt der Verfasser folgende Formelbilder:

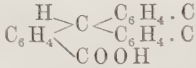


p-Toluyl-o-benzoësäure Chlorid Ditolylphtalid.

Aequimolekulare Mengen der Säure und Phosphorpentachlorid wurden unter fünffacher Menge Schwefelkohlenstoff bei ca. 50° zur Reaction gebracht. Vom Lösungsmittel und Phosphoroxychlorid durch Erwärmen im Vacuum auf ca. 100° befreites p-Toluyl-o-benzoësäurechlorid wurde mit 3 bis 4 Thln. Toluol

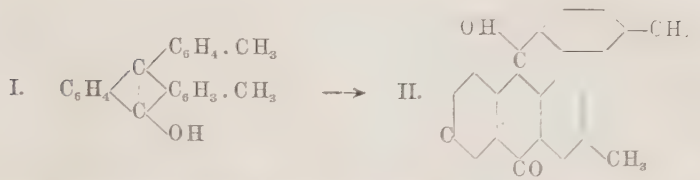
[1]) Inaug.-Dissert., Greifswald 1893.

vermischt und allmählich bei ca. 80° mit Aluminiumchlorid versetzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, getrocknet und destillirt. Es resultirt das farblose, bei 118° schmelzende Ditolylphtalid. Dasselbe löst sich in alkoholischem Kali zu wenig beständiger *Ditolylphenylcarbinol-o-carbonsäure* auf, deren Salze aus concentrirten alkoholischen Lösungen auskrystallisiren. Die Säure lactonisirt sich leicht: versetzt man ihre Salze mit Mineralsäuren, so fällt das Ditolylphtalid aus; dasselbe erfolgt beim Kochen der Salze mit Wasser. Dieses allen Carbinolorthocarbonsäuren gemeinsame Verhalten eignet sich besonders zur Darstellung reiner Phtalide. — Durch Reduction der Carbonsäure in siedender alkalischer Lösung mit Zinkstaub entsteht *Ditolylphenylmethan-o-carbonsäure*:

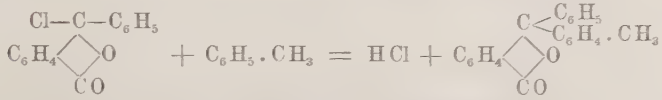


Das Ende der Reduction wird dadurch angezeigt, dafs eine abfiltrirte Probe in der Wärme mit verdünnten Mineralsäuren eine in Soda lösliche Fällung ergiebt. Dieselbe Säure entsteht auch, jedoch in schlechter Ausbeute, durch Addition von Toluol an Monotolylphtalid. Weifse Krystalle, Schmelzp. 172. In den meisten organischen Solventien sehr leicht löslich. Auch die Alkalisalze dieser Säure sind durch Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether ausgezeichnet. Besonders auffallend ist das Verhalten anderer als amorphe Niederschläge entstehender Salze, sie werden in ätherischer Lösung krystallinisch und nunmehr in diesem Lösungsmittel unlöslich. *Baryumsalz*, $(C_{22}H_{19}O_2)_2Ba + 2^1/_2H_2O$, Nadeln. Unter vermindertem Druck trockendestillirt, ergiebt dieses Salz das bei 52° schmelzende Ditolylphenylmethan von Thörner und Zincke. Durch Phosphorpentachlorid wird die Ditolylphenylmethancarbonsäure in entsprechendes Chlorid, gleich aber weiter in Tolylmethylanthranol übergeführt, völlig analog der von Baeyer[1]) am Triphenylmethanorthocarbonsäurechlorid beobachteten Reaction. Derselbe Körper entsteht beim Auflösen der Carbonsäure in vier Theilen gut gekühlter Schwefelsäure; nach Eingiefsen der Reactionsmasse ins Wasser scheidet sich das *Tolylmethylanthranol* I als gelber, beim Versuch des Umkrystallisirens, aus Aether (Blättchen) sich leicht oxydirender Körper. Von seiner Analyse wurde abgesehen und das Material in Eisessiglösung mit Kaliumbichromat zu entsprechendem *Tolylmethyloxanthranol* oxydirt, dem wahrscheinlich die Structurformel II zukommt:

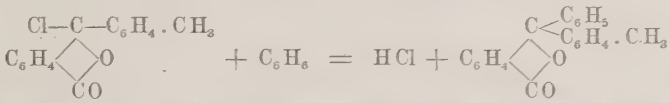
[1]) Ann. Chem. **202**, 52.



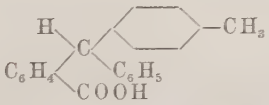
Nadeln, Schmelzp. 206°. Löslich in den meisten organischen Solventien. Ausbeute ca. 40 Proc. der Theorie; noch geringer war der Ertrag der Reaction von Phosphorpentachlorid auf Ditolylphtalid. — Das von Pechmann[1]) beschriebene *Phenyltolylphtalid* erhielt der Verfasser auf zwei sich gegenseitig ergänzenden Wegen, nämlich aus Benzoylbenzoësäurechlorid und Toluol:



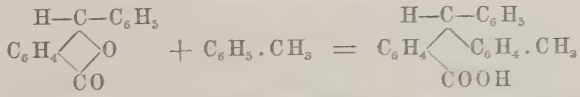
und aus p-Toluyl-o-benzoësäurechlorid und Benzol:



in beiden Fällen bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid nach dem für Ditolylphtalid angegebenen Verfahren. Durch Verseifen und Reduciren des Phenyltolylphtalids entsteht *p-Tolyldiphenylmethan-o-carbonsäure*:



Schmelzp. 172°. Sie wurde auch aus 1 Thl. Phenylphtalid, 4 Thln. Toluol und 0,6 Thln. Aluminiumchlorid:



bei ca. 60° erhalten. Durch Destillation mit Baryt im Vacuum erzeugt sie p-Tolyldiphenylmethan, Schmelzp. 72°, von Hemilian[2]). Eine von Gresly[3]) als p-Tolyldiphenylmethan-o-carbonsäure, Schmelzp. 154°, beschriebene Substanz erkannte der Verfasser als identisch mit der Triphenylmethan-o-carbonsäure, Schmelzp. 160°; sie wurde zum Triphenylmethan, Schmelzp. 94°, abgebaut. *Baryum-*

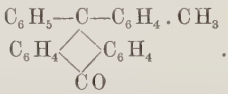
[1]) JB. f. 1881, S. 902. — [2]) Ber. 7, 1209. — [3]) JB. f. 1886, S. 1533.

salz der p-Tolyldiphenylmethan-o-carbonsäure, $C_{42}H_{34}O_4Ba + 3^1/_2$ (bis 4) H_2O. Nadeln. Durch concentrirte Schwefelsäure erleidet die p-Tolyldiphenylmethan-o-carbonsäure innere Condensation zu leicht veränderlichem, gelbem *Phenylmethylanthranol*, welches mit Bichromat oxydirt *Phenylmethyloxanthranol* ergab:

Nadeln, Schmelzp. 216°. In organischen Solventien, in der Wärme leicht löslich; in concentrirter Schwefelsäure violettrothe Lösung.

v. N.

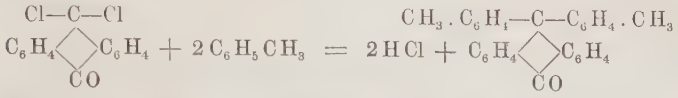
A. Guyot. Synthèses au moyen du tétrachlorure de phtalyle fondant à 88°. (II.) Deuxième partie: Homologues supérieurs de la diphénylanthrone [1]). — Condensirt man das Phenyloxanthranol mit Toluol vermittelst Schwefelsäure, oder das Chlorid des Phenyloxanthranols mit Toluol durch Aluminiumchlorid, so entsteht in beiden Fällen das *Phenyltolylanthron*:



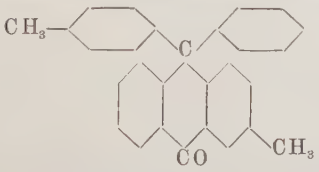
Zur Ausführung der ersten Reaction läfst man auf ein Gemisch von 1 Thl. Phenyloxanthranol und 5 Thln. trockenen Toluols 4 Thle. concentrirter Schwefelsäure in der Kälte so lange einwirken, bis die anfangs rothviolette Farbe der Lösung in hellbraun übergegangen ist. Nach Eingiefsen der Reactionsmasse ins Wasser und Auswaschen der Toluollösung behufs Entfernung farbiger Nebenproducte mittelst Natronlauge wurde die Lösung getrocknet und durch Einengen concentrirt. Beim Erkalten krystallisirt Phenyltolylanthron. Denselben Körper erhält man nach ganz analoger Behandlung des Reactionsproductes von 1 Thl. Phenyloxanthranolchlorid, 4 bis 5 Thln. Toluol und 0,6 Thln. Aluminiumchlorid, welches in kleinen Portionen in die auf 60° erhitzte Flüssigkeit eingetragen wurde. Die Ausbeute beträgt 70 Proc. vom angewandten Anthranolchlorid. Das Phenyltolylanthron bildet weifse Krystalle vom Schmelzp. 209°. Löslich in heifsem Benzol, Toluol, Eisessig, Chloroform und Nitrobenzol, wenig löslich in Aether, Alkohol und Petroläther. Es sublimirt und destillirt ohne Zersetzung. — Durch Einwirkung von Alu-

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 982—990.

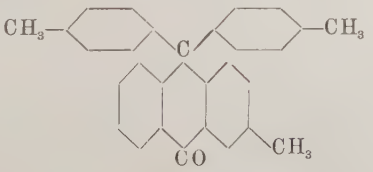
miniumchlorid auf eine 20proc. Lösung von Anthrachinonchlorid in Toluol entsteht:



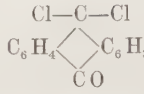
in der Wärme das *Ditolylanthron*. Es krystallisirt aus Nitrobenzol nach Minguin's Messungen in grofsen, klinorhombischen Prismen, $b:h = 1:1{,}064$; Schmelzp. 235°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol, Nitrobenzol, Toluol und Chloroform. Mit dieser Verbindung und mit Dibenzylanthron von Hallgarten ist isomer das *Phenyltolyl-3-methylanthron*:



welches durch Condensation von Phenylmethyloxanthranol mit Toluol mittelst concentrirter Schwefelsäure erhalten wurde. Farblose Kryställchen, Schmelzp. 176°. Sublimirbar; in Solventien leichter löslich als seine Isomere. — Laut Angaben des vorhergehenden Referates entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des Ditolylphtalids das *Ditolyl-3-methylanthron*:



Der Körper kann auch durch Condensation von 1 Thl. Phtalylchlorid mit 5 Thln. Toluol und Aluminiumchlorid bei 60° dargestellt werden. Krystallisirt aus Toluol-Alkohol in kleinen, glänzenden Kryställchen, Schmelzp. 217°. Fast unlöslich in Aether, Alkohol und Ligroin, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol und Nitrobenzol. Schwer sublimirbar. Zufälliger Weise wurde der Körper in 5proc. Ausbeute bei der Darstellung des Ditolylphtalids aus p-Toluyl-o-benzoësäurechlorid erhalten: durch Versehen gelangte überschüssiges Phosphorpentachlorid zur Darstellung des Chlorids, wodurch dasselbe wahrscheinlich in Dichlor-3-methylanthron:



übergeführt wurde; dieses erzeugte mit Toluol Ditolyl-3-methylanthron. Bemerkenswerth ist die Beobachtung des Verfassers, dafs im Allgemeinen die Condensationen des Phenyloxanthranols und seiner Homologen mit Toluol leichter erfolgen, als mit Benzol. *v. N*

E. Erlenmeyer jun.[1]) wies in einer Notiz über *die Spaltung des Isohydrobenzoins in optisch active Componenten* darauf hin, dafs die Trennung des Isohydrobenzoins in Rechts- und Linkskrystalle ohne Mühe gelingt, wenn man dasselbe aus Aether krystallisirt. Die enantiomorphen Krystalle scheiden sich dabei meist getrennt ab und lassen sich centimetergrofs erhalten, so dafs ihre Auslese keine Schwierigkeiten bereitet. Die ausgelesenen Krystalle zeigten in alkoholischer Lösung die erwartete Rechts- und Linksdrehung. Für die Links-Modification wurde $\alpha_D = 7^0\,18$ gefunden. Die Rechts-Modification drehte noch etwas schwächer. Auch die Linksdrehung dürfte vielleicht noch erhöht werden können. Das Isohydrobenzoin stellt somit den Traubensäuretypus dar, während das Hydrobenzoin der Mesoweinsäure entspricht. *Wt.*

M. L. Rousset. Sur les acétones dérivées du naphtalène[2]). — Die Ketone, über die bereits früher (JB. f. 1896, S. 1414) berichtet ist, sind vom Verfasser in reinem Zustande hergestellt worden; die früher gemachten Angaben bedürfen einiger Berichtigung. β-Methylnaphtylketon hat den Schmelzp. 53°, wie ihn bereits Hollemann (Rec. trav. chim. **10**, 211) angegeben hat. β-Aethylnaphtylketon, Schmelzp. 60°. β-Propylnaphtylketon wird aus Ligroin in abgeplatteten Prismen erhalten; Schmelzp. 52°. β-Propylnaphtylketonhydrazon hat folgende Constitution:

$$CH_3CH_2CH_2{>}\overset{C_{10}H_7}{C}{=}N{-}N{=}C{<}\overset{C_{10}H_7}{CH_2CH_2CH_3};$$

goldgelbe Nadeln, Schmelzp. 130°. β-Isobutylnaphtylketon ist früher vom Verfasser als ein Oel beschrieben, das bei 9 mm Druck bei 182 bis 184° siedet. Dasselbe wurde jetzt aus Ligroin in durchsichtigen Blättchen erhalten, die bei 36° schmelzen. *Bru.*

A. Béhal. Ueber eine Serie neuer cyklischer Ketone[3]). — Verfasser hat aus den schweren Oelen, die bei der Destillation des Holztheers entstehen, die neuen Verbindungen isolirt. Das

[1]) Ber. **30**, 1531. — [2]) Bull. soc. chim. **17**, 313. — [3]) Compt. rend. **125**, 1036.

Verfahren zur Abscheidung dieser Verbindung beruht darauf, dafs diese Ketone in wässeriger Salzsäure löslich sind. *Darstellung.* Man extrahirt zunächst die sauren und phenolartigen Bestandtheile der schweren Oele mit Alkalilauge. Nach dem Waschen der ungelösten Antheile mit wenig Wasser behandelt man dieselben mit dem fünften Theile des Volumens Salzsäure und hierauf mit immer kleiner werdenden Mengen dieser Säure, bis aus derselben nach dem Decantiren und Verdünnen durch Neutralisiren mit Soda keine öligen Bestandtheile mehr abgeschieden werden. Die sauren, klaren Lösungen werden vereinigt, mit dem vierfachen Volumen Wasser vermischt und mit Wasserdampf destillirt. Im Destillat werden die öligen Bestandtheile von den wässerigen getrennt, und letztere von Neuem destillirt. Dabei werden wieder ölige Destillate erhalten, die wenig löslich in Wasser sind und die mit den ersten Destillaten vereinigt werden. Die so erhaltenen Producte bilden eine leicht gelblich gefärbte, nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit und destilliren bei 180 bis 205°. *Trennung der Ketone.* Diese Ketone lösen sich nicht alle gleich leicht in Salzsäure von verschiedener Concentration. Verfasser benutzt diese Eigenschaften, um die verschiedenen Producte, aus der die Mischung der oben erwähnten Destillate besteht, zu trennen. Es wurde angewendet gewöhnliche Salzsäure und mit 1 oder 2 Vol. Wasser verdünnte. Das Gemenge der Ketone wurde mit diesen Säurelösungen extrahirt, und zwar mit der verdünnteren zuerst. Die verschiedenen sauren Lösungen wurden der Destillation unterworfen. Die aus einer solchen Fraction erhaltenen öligen Destillate wurden mit einer gesättigten Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt, hierauf decantirt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann bei gewöhnlichem Druck von 2 zu 2° rectificirt. Mit einem Gemisch von 1 Vol. Salzsäure und 2 Vol. Wasser extrahirt man den gröfsten Theil, derselbe siedet bei 190 bis 192° und stellt eine Mischung von Ketonen dar, die in Form der Benzoyläther der Oxime getrennt werden können. Zu diesem Zweck wurden die Ketone in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Zinkoxyd in die Oxime verwandelt. Aus letzteren wurden durch Behandlung mit Benzoylchlorid in kalter, wässeriger Sodalösung die Benzoyläther erhalten, die sich entweder in festem oder teigförmigem Zustande abscheiden und dann durch Umkrystallisiren gereinigt werden können. Aus der erwähnten Fraction (190 bis 192°) wurden *zwei Benzoylderivate* isolirt: das *eine* ist in kaltem Benzol löslich, in Alkohol und Aether, selbst in der Wärme, wenig löslich, Schmelzp.

167°; das *andere* ist bedeutend leichter löslich in den verschiedenen Lösungsmitteln und in Folge dessen viel schwerer rein darzustellen, Schmelzp. 128 bis 129°. *Darstellung der reinen Oxime.* Diese Benzoylderivate regeneriren sehr leicht die Oxime, wenn sie in der Kälte oder bei gelinder Wärme in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschufs von Soda behandelt werden. Auf Zusatz von Wasser und einer gesättigten Lösung von saurem Kaliumcarbonat fallen die Oxime aus, die zur Reinigung umkrystallisirt werden. Das Oxim, welches dem bei 167° schmelzenden Benzoyläther entspricht, schmilzt bei 121,5°, das andere Oxim schmilzt bei 102,2°. *Regeneration der Ketone.* Die Oxime unterwirft man mit 20proc. Salzsäure der Destillation. Das bei 121,5° schmelzende Oxim liefert ein bei 192° siedendes, nach Cumarin, Pfefferminz und bitteren Mandeln riechendes Keton, Schmelzp. 12°, Dichte bei 0° = 0,9866. Es löst sich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, und besitzt einen intensiven Geschmack nach Kirschwasser. Das bei 102° schmelzende Oxim giebt ein bei 190° siedendes Keton, dessen Geruch dem des vorerwähnten ähnlich ist. Es ist in Wasser und anderen Lösungsmitteln löslich und erstarrt nicht beim Abkühlen, $D = 0{,}9539$ bei 0°. *Kb.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin. Verfahren zur Darstellung von Benzoyltriaceton- und Benzoylbenzaldiacetonalkamin bezw. deren Salze. D. R.-P. Nr. 90069[1]). — Man erhitzt Triaceton- und Benzaldiacetonalkamin bezw. deren Salze mit Benzoylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung. Hierbei findet in jenen Substanzen ein Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch die Benzoylgruppe statt. Das *Benzoyltriacetonalkamin* schmilzt bei 97°, das *Benzoylbenzaldiacetonalkamin* bei 94°. Beide Substanzen verbinden sich mit anorganischen und organischen Salzen zu neutral reagirenden Salzen. Die neuen Verbindungen besitzen local anästhesirende, überhaupt alkaloidartige Eigenschaften. *Kb.*

Hermann Weil. Beiträge zur Kenntnifs der Mesitylendiketone[2]). — Mit Hülfe von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid lassen sich leicht zwei Acetylreste in die Kohlenwasserstoffe von der Constitution des Mesitylens einführen[3]). Verfasser hat festgestellt, dafs mit Hülfe der Säurechloride der Homologen der Essigsäure sich aus dem Mesitylen ähnliche Diketone darstellen lassen. *Dipropionylmesitylen*, farblose Krystalle, Schmelzp. 101 bis 102°, Siedep. 327°. *Di-*

[1]) Chem. Ind. **20**, 127. — [2]) Ber. **30**, 1285. — [3]) Ber. **29**, 1413, 2564.

n-butyrylmesitylen, fast farblose Krystalle, Schmelzp. 36°. *Di-i-butyrylmesitylen*, gelbes Oel, Siedep. 331 bis 332°. *Divalerylmesitylen*, farblose Krystalle, Schmelzp. 55°. *Dönanthylmesitylen*, gelbes Oel, Siedep. 255° im Vacuum bei 18 bis 20 mm. Gemischte Ketone des Mesitylens konnten nicht erhalten werden, da sowohl Propionylchlorid aus dem Monoacetylmesitylen, als das Acetylchlorid aus dem Monopropionylmesitylen den Säurerest verdrängt und Dipropionyl- bezw. Diacetylmesitylen bildet. *Kb.*

St. v. Kostanecki[1]) stellte das *3'-4'-Dioxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C-CH-C_6H_3(OH)_2$, dar durch Erhitzen molekularer Gewichtsmengen von Protokatechualdehyd und Indandion auf 110 bis 120°. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in bräunlichgelb gefärbten, unter Zersetzung bei 257° schmelzenden Nadeln, sublimirt unzersetzt in gelben Nadeln, löst sich in Alkalien mit röthlich violetter, nach längerem Stehen bräunlichgelb werdender Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe und giebt auf Thonerdebeize eine gelbstichige Rothfärbung. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat wird es in das gelblich gefärbte, bei 186° schmelzende Prismen bildende *Diacetyl-3'-4'-dioxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH-C_6H_3(OCOCH_3)_2$, übergeführt. In analoger Weise wie das 3'-4'-Dioxybenzalindandion wird durch Paarung von Piperonal mit Indandion der *3'-4'-Dioxybenzalindandionmethylenäther*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH-C_6H_3\begin{pmatrix}O\\O\end{pmatrix}>CH_2$, gewonnen und aus Pyridin krystallisirt in prachtvollen, intensiv gelb gefärbten, bei 209° schmelzenden, in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe sich lösenden Nadeln erhalten. Der durch Condensation von Vanillin mit Indandion dargestellte *3'-4'-Dioxybenzalindandion-3'-monomethyläther*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH-C_6H_3(OH)(OCH_3)$, krystallisirt aus Pyridin-Alkohol oder Eisessig in intensiv gelb gefärbten, langen, bei 212° schmelzenden, in Alkalien mit gelbrother, in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe sich lösenden Nadeln. Der aus demselben gewonnene *Acetyl-3'-4'-dioxybenzalindandion-3'-monomethyläther*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH-C_6H_3(OCH_3)(OCOCH_3)$, wird aus Eisessig-Alkohol krystallisirt in gelben, rosettenförmig gruppirten, bei 184 bis 185° schmelzenden Nadeln erhalten. — Hieran anschliefsend stellten St. v. Kostanecki und L. Lączkowski[2]) *Monooxybenzalindandione* dar durch Einwirkung der isomeren Oxybenzaldehyde auf das

[1]) Ber. **30**, 1183. — [2]) Daselbst, S. 2138.

Indandion. So erhielten sie das *2'-Oxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C^{[1]}=CHC_6H_4(OH)^{[2]}$, durch Erwärmen molekularer Mengen Salicylaldehyd und Indandion auf 100° und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Eisessig in rosettenförmig gruppirten, bei 196° unter Gasentwickelung sich zersetzenden, orangerothen Prismen mit violettem Flächenschimmer, welche sich in concentrirter Schwefelsäure dunkelroth färben. In Alkalien löst sich der Körper mit fuchsinrother, aber wenig beständiger Farbe, welche schon nach kurzem Stehen in röthlichgelb umschlägt. Beim Kochen des Körpers mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhält man das *Acetyl-2'-oxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO)C^{[1]}=CHC_6H_4(OCOCH_3)^{[2]}$, in rosettenförmig gruppirten, gelben, bei 124 bis 125° schmelzenden Nadeln. Das durch Paarung des Aethylsalicylaldehyds mit Indandion dargestellte *2'-Aethoxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C^{[1]}=CHC_6H_4(OC_2H_5)^{[2]}$, krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben, beim längeren Stehen sich anscheinend in kleine gelbe Rhomboëder umwandelnden, bei 135° schmelzenden Nadeln, welche sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen. Das durch Erhitzen molekularer Mengen m-Oxybenzaldehyd und Indandion gewonnene *3'-Oxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C^{[1]}=CHC_6H_4^{[3]}(OH)$, bildet gelbe, bei 222° schmelzende, mit concentrirter Schwefelsäure sich roth färbende Blättchen, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen. Das *Acetyl-3'-oxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C^{[1]}=CHC_6H_4^{[3]}(OCOCH_3)$, krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in schwach gelblich gefärbten, bei 140° schmelzenden Nadeln. Das durch Condensation von m-Aethoxybenzaldehyd mit Indandion dargestellte *3'-Aethoxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C^{[1]}=CHC_6H_4^{[3]}(OC_2H_5)$, fällt aus der alkoholischen Lösung in schwach gelben, bei 131 bis 132° schmelzenden, in concentrirter Schwefelsäure sich mit gelber Farbe lösenden Täfelchen aus. Das *4'-Oxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C^{[1]}=CHC_6H_4^{[4]}(OH)$, wird in gleicher Weise wie das 3'-Oxybenzalindandion erhalten und bildet, aus Pyridin-Alkohol oder aus Phenol-Alkohol krystallisirt, gelbe Nädelchen, aus Eisessig krystallisirt schöne, orangegelbe, glänzende Nadeln, welche bei 239° schmelzen und sich mit Alkalien orange, mit concentrirter Schwefelsäure gelblichroth färben. Das

Acetyl-4'-oxybenzalindandion, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH\overset{[1]}{C_6}H_4(O\overset{[4]}{C}OCH_3)$, krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in voluminösen, feinen, rosettenförmig gruppirten, schwach gelb gefärbten, bei 162° schmelzenden Nädelchen. Das *4'-Aethoxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH\overset{[1]}{C_6}H_4(O\overset{[4]}{C_2}H_5)$, wird in voluminösen, verfilzten, gelben, bei 139° schmelzenden, sich mit gelblichrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösenden Nadeln erhalten. Das durch Erhitzen von Furol mit Indandion auf 100 bis 105° gewonnene *Furalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH-C_4H_3O$, fällt aus pyridin-alkoholischer Lösung in grünlich gefärbten, gänzenden, bei 203° schmelzenden, in concentrirter Schwefelsäure sich mit rother Farbe lösenden Nadeln aus. Das durch zehn Minuten langes Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Indandion entstehende *Cinnamylidenindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH-CH=CH-C_6H_5$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, orange gefärbte, lange, bei 150 bis 151° schmelzende, in concentrirter Schwefelsäure sich mit rother Farbe lösende Nadeln. Alle hier beschriebenen Condensationen verlaufen glatt und geben gute Ausbeute, wenn man für innige Mischung der Componenten sorgt. Unterläfst man das aber, so tritt als Nebenproduct ein gelber, in Alkali unlöslicher und erst über 360° schmelzender Körper auf, welcher sich auch neben dem von W. Wislicenus und Koetzle[1]) beschriebenen, in Alkali mit violettrother Farbe löslichen Anhydrodiindandion, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=C(-CO-, -CH_2-)CO$, beim 12- bis 24stündigen Erhitzen des Indandions auf 120 bis 125° bildet und sich als identisch mit dem von Liebermann und Bergami[2]) beschriebenen *Tribenzoylenbenzol (Truxenchinon)*, $[C_6H_4(-CO-\overset{\diagdown\diagup}{C}-)]_3$, erwies und auch schon von Wislicenus und Reitzenstein[3]) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Anhydrodiindandion erhalten worden ist. Dieses *Tribenzoylenbenzol* wird zuerst aus Benzol in roth gefärbten Nadeln, nach dem Umkrystallisiren aber aus Pyridin oder Phenolalkohol in langen, dünnen, glänzenden, gelben, erst über 360° schmelzenden und sich mit concentrirter Schwefelsäure orange färbenden Nadeln erhalten. *Wt.*

E. Beckmann[4]) berichtete im Verfolg seiner Untersuchungen[5]) über die Umlagerung der Oximidoverbindungen ge-

---

[1]) JB. f. 1889, S. 1561 ff. — [2]) JB. f. 1890, S. 797 f.; f. 1878, S. 322. — [3]) JB. f. 1893, S. 1474. — [4]) Ann. Chem. **296**, 279. — [5]) JB. f. 1889, S. 1146 ff.; f. 1893, S. 1432.

meinsam mit K. Sandel über die *Umlagerung von α-Benzilmonoxim*. Sie fanden, dafs das α-Benzilmonoxim bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid bei niederer Temperatur als erstes Umlagerungsproduct bei 84° schmelzendes *Benzoylbenzimidchlorid* von der sterischen Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CCl \\ \quad\| \\ \quad N-CO-C_6H_5 \end{array}$$

liefert, welches grofse Neigung besitzt, in Benzonitril und Benzoylchlorid zu zerfallen, bei Berührung mit Wasser aber das Chloratom gegen Hydroxyl auszutauschen und in Dibenzamid überzugehen. Verläuft die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das α-Benzilmonoxim bei höherer Temperatur, so entsteht wesentlich Dibenzamid. Als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzoylbenzimidchlorids entsteht in geringer Menge *benzoylirtes γ-Benzilmonoxim*:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CO-ON \\ \qquad\quad\| \\ C_6H_5-C-COC_6H_5 \end{array},$$

vom Schmelzp. 137°. Das Benzoylbenzimidchlorid geht beim Behandeln mit Hydroxylamin in *Dibenzenylazoxim* über. In Benzollösung mit trockenem Ammoniakgas behandelt, verwandelt es sich in das *Benzoylbenzamidin*:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CNH_2 \\ \quad\| \\ \quad NCOC_6H_5 \end{array},$$

vom Schmelzp. 98°, das ebenso wie das Chlorid beim Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat Dibenzenylazoxim und beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf 70 bis 80° Dibenzamid liefert. Beim Behandeln des Benzoylbenzimidchlorids in alkoholischer Lösung mit Anilin entsteht die bei 143° schmelzende Anilinverbindung, das *Phenylbenzoylamidin*:

$$\begin{array}{l} NH-COC_6H_5 \\ \quad| \\ C_6H_5C=NC_6H_5 \end{array},$$

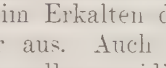
welches unter dem Einflufs von Salzsäure in Dibenzamid und Anilinchlorhydrat gespalten wird. Das beim Behandeln des Benzoylbenzimidchlorids in ätherischer Lösung mit Benzylamin sich bildende *Benzylbenzoylbenzamidin*:

$$\begin{array}{l} NHCOC_6H_5 \\ \quad| \\ C_6H_5C=N-CH_2C_6H_5 \end{array},$$

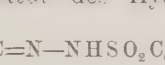
schmilzt bei 147°. Bei der Einwirkung von Diphenylamin und Dibenzylamin auf das Benzoylbenzimidchlorid wurden keine Ami-

dine, sondern immer die Zersetzungsproducte des Chlorids (Benzonitril und Benzoësäure) erhalten. Beim Behandeln mit einer wässerigen Lösung von Hydrazinsulfat (2 Thln.) unter Zusatz der berechneten Menge Natriumcarbonat giebt das Benzoylbenzimidchlorid (1 Thl.) in alkoholischer Lösung bei 189° schmelzendes *Hydrazinbenzoylbenzamidin*:

welches sich gegenüber den oben beschriebenen Amidinen durch aufserordentliche Widerstandsfähigkeit auszeichnet. Verdünnte Salzsäure verändert es nicht, concentrirte löst es beim Kochen langsam auf, doch fällt beim Erkalten das Hydrazinbenzoylbenzamidin unverändert wieder aus. Auch aus der Lösung in Kalilauge fällt das Hydrazinbenzoylbenzamidin beim Ansäuern wieder unverändert aus. Beim Kochen mit Natriumamalgam und Alkohol bleibt es unverändert und ist auch gegen Oxydationsmittel auffallend widerstandsfähig. Das *Chlorhydrat* schmilzt bei 220 bis 223°. Das *Phenylsulfonderivat* des Hydrazinbenzoylbenzamidins hat die Formel:



Das bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Benzoylbenzimidchlorid unter Zusatz von Alkohol entstehende *Phenylhydrazinbenzoylbenzamidin*:



schmilzt bei 105°, verhält sich bezüglich seiner Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reductionsmittel der Hydrazinverbindung ganz analog und bildet ein *Chlorhydrat* und eine *Phenylsulfonverbindung*. Das endlich durch Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf das Benzoylbenzimidchlorid entstehende *Methylphenylbenzoylbenzamidin*:

schmilzt bei 125°. Auffallender Weise ist die Widerstandsfähigkeit dieses Körpers beim Behandeln mit Säuren und bei der Reduction, abweichend von dem entsprechenden des Hydrazins und des Phenylhydrazins, nicht sehr grofs. Kochen mit Salzsäure spaltet den Körper in Ammoniak, Benzoësäure und Methylanilin,

und in gleicher Weise wird er durch concentrirte Säure, sowie auch durch Kochen mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zersetzt. Gegen Kalilauge ist die Methylphenylhydrazinverbindung, wie übrigens auch das Anilinderivat, beständig, sie löst sich darin etwas beim Erwärmen und kann aus der Lösung durch Kohlensäure wieder unverändert abgeschieden werden. Alle hier beschriebenen Aminderivate des Benzoylbenzimidchlorids können auch aus dessen Ammoniakderivat, welches mit dem Benzoylbenzamidin identisch ist, unter Ersatz von Ammoniak durch Amidin erhalten werden. Die Anilin- und die Methylphenylhydrazinverbindung entstehen beim Erhitzen des Benzoylbenzamidins mit Anilin bezw. Methylphenylhydrazin im Anilinbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs. Die Benzylaminverbindung wird durch Erhitzen des Benzoylbenzamidins mit Benzylaminchlorhydrat und etwas Wasser im geschlossenen Rohre auf 120° erhalten. Die Hydrazinverbindung erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von Benzoylamidin (1 Thl.) mit einer wässerigen Lösung von Hydrazinsulfat (2 Thln.) und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat auf 120 bis 130°. Die Phenylhydrazinverbindung endlich entsteht schon beim Kochen von Phenylhydrazinchlorhydrat mit Benzoylbenzamidin in 50proc. Alkohol. *Wt.*

Fr. R. Japp und G. Druce Lander[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Anhydracetonbenzil und seine Homologen.* Die Darstellung des schon von Japp und Miller[2]) beschriebenen *Anhydracetonbenzils*, $C_{17}H_{14}O_2$, geschah in der Weise, dafs 200 g fein gepulvertes Benzil unter Umschütteln in 125 g reinem Aceton unter Zusatz von 2 ccm 33proc. Kalilauge gelöst, die Lösung unter Zusatz von 50 g dieser Kalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, das Anhydracetonbenzil durch Zusatz von heifsem Wasser abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wurde. Durch vierstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (30 g) und geschmolzenem Natriumacetat (5 g) wird das Anhydracetonbenzil (10 g) in die schon von Japp und Burton[3]) beschriebene *Verbindung* $C_{34}H_{24}O_2$ übergeführt, welche unter Gasentwickelung bei 195 bis 200° schmilzt und beim Erhitzen unter Kohlenoxydabspaltung in die *Verbindung* $C_{33}H_{24}O$ übergeht, die nicht, wie Japp und Burton (l. c.) angeben, bei 162 bis 163°, sondern erst bei 175° schmilzt und sich aus der alkoholischen Lösung in glänzenden Krystallen abscheidet. Durch

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 123. — [2]) JB. f. 1885, S. 1649 ff. — [3]) JB. f. 1887, S. 1449 ff.

vierstündiges Kochen mit Eisessig (160 g), amorphem Phosphor (9 g) und rauchender Jodwasserstoffsäure (4 bis 5 ccm) vom spec. Gew. 1.96 am Rückflufskühler wird das Anhydracetonbenzil (40 g) in das ebenfalls schon von Japp und Burton (l. c.) beschriebene *Diphenylcyklopentenon*, $(C_6H_5-C-CH_2-C_6H_5-C-CH_2-)CO$, umgewandelt, welches unter 18 bis 20 mm Druck bei 250 bis 260° überdestillirt und aus Alkohol in hellgelben, bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das auch schon von Japp und Burton (l. c.) beschriebene *Diphenylcyklopentan* vom Schmelzp. 47°, $(C_6H_5-C-CH_2-C_6H_5-C-CH_2-)CH_2$, wurde durch fünfstündiges Kochen von Anhydracetonbenzil (10 g) mit Jodwasserstoffsäure (150 g) vom spec. Gew. 1.7 und amorphem Phosphor (20 g) am Rückflufskühler erhalten und das so gewonnene Product durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Bei der Oxydation von Diphenylcyklopentenon mit Natriumhypobromit entsteht *Diphenylmaleïnsäureanhydrid*, $C_{17}H_{10}O_3$, in dicken, gelben, bei 156 bis 157° schmelzenden Nadeln mit schwach grünlicher Fluorescenz. Bei der Oxydation von Anhydracetonbenzil mit Natriumhypobromit erhält man die schon von Japp und Davidson[1]) beschriebene *Desylenessigsäure*, welche aus Benzol krystallisirt bei 168°, nach dem Umkrystallisiren bei 142° und nach dem Wiederfestwerden jetzt wieder bei 168° schmilzt, eine Erscheinung, welche auf Dimorphismus zurückzuführen ist, da die niedriger schmelzende Form kein Krystallbenzol enthält. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in der Kälte wird das Anhydracetonbenzil in *Diphenyldihydroxylglutarsäure*, $[C_6H_5-C(OH)-CH_2COOH][C_6H_5-C(OH)-COOH]$, umgewandelt, welche nadelförmige, Krystallbenzol enthaltende, rosettenförmig gruppirte, unter Gasentwickelung bei 120° schmelzende Krystalle bildet. Das *Silbersalz*, $C_{17}H_{14}O_6Ag_2$, ist ein weifser Niederschlag. Wird die Oxydation des Anhydracetonbenzils mit Chromsäure in der Wärme statt in der Kälte vorgenommen, oder auch in der Kälte längere Zeit (14 Tage statt 5 Tage) einwirken gelassen, entsteht die *Isocinnamenylmandelsäure*, $(C_6H_5-C=CH_2)[C_6H_5-C(OH)-COOH]$, welche sich auch aus der Diphenyldihydroxylglutarsäure durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser bildet, wenn diese einige Zeit auf 100° erhitzt wird. Diese Isocinnamenylmandel-

[1]) Chem. Soc. J. 67, 138.

säure, welche in Nadeln vom Schmelzp. 160° krystallisirt, ist identisch mit der von Japp und Miller[1]) durch Oxydation von Anhydracetonbenzil gewonnenen und als Desylessigsäure beschriebenen Säure. Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 im Ueberschufs verwandelt sich die Diphenyldihydroxyglutarsäure in die in den charakteristischen, glänzenden, bei 161° schmelzenden Octaëdern krystallisirende *Desylessigsäure*, $C_{16}H_{14}O_3$, und in das von Klingemann[2]) beschriebene, bei 150° schmelzende Nadeln bildende *Diphenylcrotolacton*. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure geht die Diphenyldihydroxyglutarsäure ebenfalls in Desylessigsäure über. Die Isocinnamenylmandelsäure wird durch Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 im Ueberschufs in *Isophenetylmandelsäure*, $(C_6H_5{-}CH{=}CH_2)[C_6H_3{-}C(OH){-}COOH]$, übergeführt, welche aus Benzol in kleinen, länglichen, rosettenförmig vereinigten, bei 134 bis 136° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Die Umwandlung dieser Isophenetylmandelsäure in α-β-Diphenylbuttersäure gelang nicht. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert die Isocinnamenylmandelsäure ein in Nadeln vom Schmelzp. 145 bis 146° krystallisirendes *Monoacetylderivat*, $C_{18}H_{18}O_3(C_2H_3O)$, und beim längeren Erhitzen auf 160° verwandelt sie sich unter Wasserabspaltung in eine *Verbindung* $C_{18}H_{12}O_2$, welche aus Alkohol in gelben, bei 118 bis 120° schmelzenden, in wässerigen Alkalien unlöslichen, dagegen in alkoholischem Alkali löslichen Nadeln krystallisirt. Schliefslich stellten die Verfasser noch die Eigenschaften der Isocinnamenylmandelsäure und Desylessigsäure tabellarisch zusammen (s. nebenstehend).

Im Weiteren berichteten die Verfasser[3]) über die *Condensation von Benzil mit Acetondicarboxylsäure*. Sie erhielten durch Erhitzen von feingepulvertem Benzil (21 g) mit Acetondicarboxylsäure (15 g) in alkoholischer Lösung unter Zusatz einer Lösung von Aetzkali (17 g) in Wasser (20 ccm) und Alkohol (100 ccm) die *Anhydracetonbenzilcarboxylsäure*, $C_{18}H_{14}O_4.H_2O$, deren *Silbersalz*, $C_{18}H_{13}O_4Ag$, einen weifsen Niederschlag darstellt. Die *Anhydracetonbenzilcarboxylsäure* krystallisirt in zwei Formen, einmal in kleinen, dicklichen, länglichen, oft zu Rosetten vereinigten, wasserfreien, bei 167 bis 168° schmelzenden Tafeln, oder in dünnen, sehr glänzenden Tafeln, oder platten Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, auf dem Wasserbade schmelzen, dann zu

[1]) JB. f. 1885, S. 1649 ff. — [2]) JB. f. 1892, S. 199. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 134.

Isocinnamenylmandelsäure:	Desylessigsäure:
$C_6H_5—C=CH_2$	$C_6H_5—CH—CH_2—COOH$
$C_6H_5—C(OH)—COOH$	$C_6H_5—CO$
1. Krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 161°.	1. Krystallisirt aus Benzol in glänzenden Octaëdern vom Schmelzp. 162°.
2. Wird in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat sofort in der Kälte oxydirt.	2. Ist in alkalischer Lösung in der Kälte beständig gegen Kaliumpermanganat.
3. Wird durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung nicht reducirt.	3. Wird zu β-γ-Diphenyl-γ-hydroxybuttersäure reducirt, welche das Lacton $C_6H_5—CH—CH_2$ / $C_6H_5—CH—CO$ / O bildet.
4. Wird beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu Isophenacylmandelsäure reducirt.	4. Wird erst beim längeren Kochen zu β-γ-Diphenylbuttersäure reducirt.
5. Reagirt nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin.	5. Reagirt mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin.
6. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat.	6. Das Verhalten hierbei ist nicht untersucht.
7. Giebt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung die Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$ vom Schmelzp. 118 bis 120°.	7. Giebt das bei 151,5° schmelzende Diphenylcrotolacton von Klingemann.

Krystallen der ersteren Form wieder fest werden und jetzt auch bei 167 bis 168° schmelzen. Bei drei Minuten langem Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 im Ueberschufs giebt die Anhydracetonbenzilcarboxylsäure nach der Gleichung $C_{17}H_{14}O_4 — H_2 = C_{17}H_{14}O — CO_2 — H_2O$ das bei 110° schmelzende Diphenylcyklopentenon. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit liefert sie ein Gemisch von Diphenylfumarsäure und Diphenylmaleïnsäure und bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung eine in kleinen, unter Gasentwickelung bei 205 bis 207° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Säure* von der Formel $C_{17}H_{12}O_4$, welche zwei Wasserstoffatome weniger enthält als die Anhydracetonbenzilcarboxylsäure. Beim Behandeln von Anhydracetonbenzilcarboxylsäure in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin erhält man anfangs einen gelben Niederschlag, welcher beim Umkrystallisiren aus Alkohol in dunkelrothen, gegen

200° sich zersetzenden Nadeln ausfällt. Die *Verbindung* hat die Formel $C_{48}H_{38}N_4O_5$ und entsteht aus 2 Mol. des anfangs gebildeten, gelben, normalen Hydrazons, $C_{24}H_{20}N_2O_3$, unter Austritt von 1 Mol. Wasser. — Hieran anschliefsend berichteten Fr. R. Japp und Th. Smith Murray[1]) noch über die *Condensation von Benzil mit Lävulinsäure.* Sie erhielten beim Erwärmen von Benzil (105 g) in alkoholischer Lösung (300 ccm) mit Lävulinsäure (58 g) und einer Lösung von Aetzkali (50 g) in Wasser (75 g) zwei isomere Anhydrobenzillävulinsäuren, von denen die α-Säure als solche, die β-Säure nur in Gestalt ihres Lactons gewonnen wurde. Letztere entsteht auch nur in sehr viel geringerer Menge als die α-Säure. Die durch Behandeln des Reactionsproductes mit Sodalösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aus der alkalischen Lösung ausfallende *α-Anhydrobenzillävulinsäure* $C_{19}H_{16}O_4$, krystallisirt in farblosen, bei 178 bis 179° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol, Eisessig und Essigäther leicht, in Aether und Benzol schwer, in siedendem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine braune Färbung. Das *Natrium-*, *Kalium-* und *Ammoniumsalz* sind in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslich, Das *Baryumsalz*, $(C_{19}H_{15}O_4)_2Ba \cdot 5H_2O$, enthält 5 Mol. Krystallwasser. Das beim Behandeln des Reactionsproductes mit Sodalösung als unlöslicher Niederschlag zurückbleibende *β-Anhydrobenzillävulolacton*, $C_{19}H_{14}O_3$, krystallisirt aus Benzol in gut ausgebildeten, farblosen, platten Prismen mit abgeschrägten Ecken, schmilzt bei 151 bis 152°, löst sich ziemlich leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Aether, nicht in Petroläther und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine hellgelbe Färbung. Das aus dem Lacton gewonnene *Silbersalz der β-Anhydrobenzillävulinsäure*, $C_{19}H_{15}O_4Ag$, ist ein weifser Niederschlag. Das Natriumsalz der β-Anhydrobenzillävulinsäure wird in alkalischer Lösung in der Kälte sofort, das Natriumsalz der α-Anhydrobenzillävulinsäure dagegen nur langsam durch Kaliumpermanganat oxydirt. Beim Behandeln von α-Anhydrobenzillävulinsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kalilauge erhält man nach der Gleichung: $C_{19}H_{16}O_4 + NH_2OH + H_2 = C_{19}H_{18}O_3(NOH) + H_2O$ ein *Oxim* von der Formel $C_{19}H_{18}O_3(NOH)$, welches in weifsen, in kaltem Wasser schwer löslichen, unter Zersetzung bei 122 bis 123° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das *Silbersalz des Oxims*, $C_{19}H_{18}NO_4Ag$, ist ein weifser Niederschlag. Die Einwirkung von

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 144.

Hydroxylamin auf die β-Anhydrobenzillävulinsäure wurde aus Mangel an Material nicht studirt. Bei der Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2,0 geben die α- und die β-Anhydrobenzillävulinsäure beide ein und dieselbe *Diphenylcyklopentenonäthylsäure*, $C_{19}H_{18}O_3$, welche zu Rosetten vereinigte Prismen bildet, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Petroläther löst, bei 126 bis 127° schmilzt und beim Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kalilauge ein in kleinen, weifsen, bei 183 bis 184° schmelzenden Krystallwärzchen sich absetzendes *Oxim*, $C_{19}H_{19}O_3(NOH)$, liefert. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit liefert die Diphenylcyklopentenonäthylsäure ein Gemisch von Diphenylfumarsäure und Diphenylmaleïnsäure. Beim sechsstündigen Kochen endlich von α-Anhydrobenzillävulinsäure (10 g) mit Jodwasserstoffsäure (150 g) vom spec. Gew. 1,75 und amorphem Phosphor (20 g) wurde *Methyldiphenylcyklopenten*, $C_{18}H_{18}$, in feinen, weifsen, zu Rosetten vereinigten, bei 62 bis 63° schmelzenden, in Petroläther ziemlich, in Benzol und Essigäther sehr leicht, in Aethyl- und Methylalkohol weniger leicht löslichen Nadeln erhalten. *Wt.*

Francis Robert Japp. Vermeintliche Condensation von Benzil mit Aethylalkohol. Eine Berichtigung[1]. — Das vom Verfasser in Gemeinschaft mit Miss Owens[2]) beschriebene Condensationsproduct von Benzil mit Aethylalkohol ist in Wirklichkeit identisch mit Japp und Miller's Anhydracetondibenzil, $C_{31}H_{24}O_4$. Die Entstehung dieses Körpers ist dem Acetongehalte des verwendeten Spiritus, der mit rohem Holzgeist denaturirt war, zuzuschreiben. Die früher angegebene Formel $C_{30}H_{24}O_4$ ist unrichtig. Mit dieser Erkenntnifs ist auch die ausgesprochene Vermuthung hinfällig, dafs die betreffende Verbindung mit Limpricht und Schwanert's Aethyldibenzoin, $C_{30}H_{26}O_4$, identisch sei. *Hr.*

Chinone.

R. Gnehm. Die Anthracenfarbstoffe[3]). — Das vorliegende Buch ist eine Sonderausgabe des gleichnamigen Abschnittes aus dem Werk von Richard Meyer: „*Die neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie*". In gedrängter, jedoch anregender Form werden die gewaltigen und schnellen Erfolge auf dem Gebiete

[1]) Chem. Soc. J. **71**. 297. — [2]) JB. f. 1885, S. 1649. — [3]) Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1897, 114 S., gr. 8.

der Anthracenfarbenindustrie von ihren Anfängen bis in die Gegenwart geschildert. Auf eine kurze geschichtliche Darstellung folgt eine eingehende Beschreibung der technischen Gewinnung des Ausgangsmaterials, des Anthracens und der Anthracensulfosäuren, der Darstellung des Anthrachinons, des Alizarins und der übrigen Oxyanthrachinone. Von den zahlreichen Anthracenabkömmlingen haben alle Berücksichtigung gefunden, welche entweder selbst färbende Eigenschaften oder als Ausgangsmaterial für neue Farbstoffe technische Bedeutung besitzen; desgleichen werden die wichtigeren Handelserzeugnisse aufgeführt. In einem Anhange sind noch einige Farbstoffe, wie das *Naphtazarin*, *Galloflavin*, *Gallacetophenon (Alizaringelb)*, angefügt, welche zwar nicht vom Anthracen abstammen, deren färberische Eigenschaften sich indessen von einer ähnlichen Constitution wie beim Alizarin herleiten lassen. Zahlreiche Hinweise zeigen, in wie eingehendem Mafse nicht nur die wissenschaftliche, sondern auch die Patentliteratur berücksichtigt worden ist. Das Werk wird daher den Lehrern und Studirenden der Chemie sowohl, wie auch den in der Praxis stehenden Technikern willkommen sein. *Kp.*

S. Blumenfeld u. P. Friedlaender. Ueber eine allgemeine Reaction aromatischer Chinone. II[1]). — Die Untersuchung der durch Vereinigung von Chinonen und Phenolen entstehenden Verbindungen hat ergeben, dafs dieselben als *Oxyäther* aufzufassen sind. *α-Naphtochinon.* 1. Condensation mit Pyrogallol: *Dioxynaphtyl-dioxyphenyläther*, $C_{10}H_5 . \overset{1}{O}H . \overset{4}{O}H . \overset{1}{O} . C_6H_3 . \overset{2}{O}H . \overset{3}{O}H$. Molekulare Mengen von α-Naphtochinon und Pyrogallol werden in Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) versetzt. In der Kälte färbt sich die Lösung dunkelrothbraun und es scheiden sich bei genügender Concentration dunkle, krystallinische Flocken von wahrscheinlich einem chinhydronartigen Product ab. Bei gelindem Erwärmen tritt aber Entfärbung ein und nach dem Erkalten krystallisirt der Aether in grau gefärbten Nädelchen aus. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig 240 bis 245° unter Zersetzung. Er ist unlöslich in Wasser, Ligroin, Chloroform. Die Lösung in Natronlauge ist farblos, wird aber an der Luft sehr bald gelblichgrün und später schmutzigbraun. Das *Tetracetylderivat* bildet nach dem Krystallisiren aus Eisessig farblose Nädelchen vom Schmelzp. 165 bis 170°. Das *Benzoylderivat* bildet weifse Nadeln und schmilzt

[1]) Ber. **30**, 2563—2568. Vorläufige Mittheilung daselbst, S. 1464—1465.

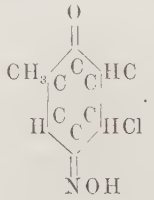
bei 203 bis 205°. Bei der Destillation des Aethers mit Zinkstaub entstehen kleine Mengen von β-Phenylnaphtalin. 2. Condensation mit α-Naphtol: *Dioxydinaphtyläther*. Diese wie auch die folgende Verbindung wurden nach der oben angegebenen Methode dargestellt. Der Aether schmilzt bei 240 bis 245° und krystallisirt in farblosen Nädelchen, die sich an der Luft leicht braun färben. Das *Diacetylderivat* ist bei 300° noch nicht geschmolzen. *β-Naphtochinon*. 1. Condensation mit Pyrogallol: *Dioxynaphtyl-dioxyphenyläther*. $C_{10}H_5(OH.OH)_1.O.C_6H_3(OH.OH)_{2\,3}$. Die Verbindung schmilzt bei 242 bis 245°. Die Lösung in Natronlauge färbt sich an der Luft zunächst bläulich rosaroth, dann braun. Das Acetylderivat schmilzt bei 184 bis 188°. 2. Condensation mit α-Naphtol: *Dioxydinaphtyläther*. $C_{10}H_5.OH.OH.O.C_{10}H_7$. Der Aether erleidet beim Erhitzen Zersetzung. Das *Acetylderivat* schmilzt bei 220° unter Zersetzung. 3. Condensation mit Resorcin: *Dioxynaphtyl-oxyphenyläther*. $C_{10}H_5(OH.OH)_{1\,2}O.C_6H_4OH_3$. Der Aether schmilzt bei 236 bis 240°. In concentrirter Natronlauge löst sich derselbe zunächst mit rosa Farbe, die aber sehr bald in eine blaugrüne übergeht. Das *Acetylderivat* schmilzt bei 169 bis 170°. Benzochinon vereinigt sich ebenso leicht wie Naphtochinon mit Resorcin und α-Naphtol. Das Resorcinproduct. *Trioxydiphenyläther*. $C_6H_3OH.OH.O.C_6H_4OH$, ist sehr leicht löslich in Wasser und fällt erst auf Zusatz von Kochsalz aus. Das *Benzoylderivat* des Aethers krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln, Schmelzp. 188 bis 191°. Das *Naphtolcondensationsproduct* ist schwer löslich und bildet weifse Flocken.

Kb.

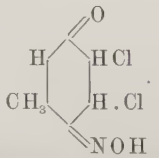
Riccardo Oliveri-Tortorici. Einwirkung des Chlors auf Chinone und Chinonoxime[1]). — Gewöhnliches Nitrosophenol wurde mit Chlor bei niedriger Temperatur behandelt und zwar in ätherischer, essigsaurer und Chloroformlösung. In ätherischer Lösung verharzte bei dieser Reaction das Product. In essigsaurer Lösung entstand eine leicht unter Entwickelung von Salzsäure zersetzbare Verbindung. In Chloroformlösung dagegen entstanden kleine, farblose Krystalle, Schmelzp. 160 bis 161°, die wahrscheinlich das gesuchte Additionsproduct darstellen. In essigsaurer Lösung wirkt Brom ein unter Bildung einer bei 70 bis 71° schmelzenden Verbindung, die wahrscheinlich das Bibromid des Isonitrosophenols ist. Verfasser theilt ferner die bei der Ein-

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, II, 572.

wirkung von Chlor auf folgende Verbindungen: 1. Nitroso-o-cresol, 2. Nitroso-m-cresol, 3. Nitrosothymol, 4. Nitrosocarvacrol, 5. Thymochinon, 6. Ortho-, 7. Meta-, 8. Paradichlorchinon, erhaltenen Resultate mit. *Bichlorid* des *β-Toluchinonoxims* aus Nitroso-o-cresol und Chlor. 5 g des bei 134 bis 136° unter Zersetzung schmelzenden Nitrosocresols wurden in 200 ccm Chloroform gelöst und in die Lösung trockenes Chlor unter Kühlung (Kältemischung) und Umrühren etwa eine Stunde eingeleitet. Wenn das Halogen nicht mehr absorbirt wird, dampft man ab, spült die mit Harz gemengte rothe Krystallmasse mit Chloroform ab und krystallisirt schliefslich aus Chloroform um. Die Verbindung bildet farblose Prismen, die bei 153 bis 154° unter heftiger Zersetzung schmelzen. Verfasser giebt der Verbindung folgende Formel:



Durch wässerigen Alkohol wird die Substanz zersetzt unter Entwickelung von Salzsäure und unter Bildung eines Monochlornitroso-o-cresols. Von den beiden möglichen Derivaten glaubt Verfasser nur eine erhalten zu haben. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 158 bis 159° schmelzen und diesen Schmelzpunkt auch nach öfterem Umkrystallisiren nicht ändern. *Bichlorid* des *α-Toluchinonoxims* aus Nitroso-m-cresol und Chlor. Das bei 145 bis 147° schmelzende Oxim liefert bei der Behandlung mit Chlor eine Verbindung, die in kleinen Prismen krystallisirt, bei 150 bis 152° unter Zersetzung schmilzt und folgende Constitution hat:



Alkohol zersetzt das Bichlorid in ein Monochlornitroso-m-cresol, das bei 147 bis 148° unter Zersetzung schmilzt, aus Alkohol in schönen Krystallen krystallisirt und dem aus dem isomeren Bichlorid erhaltenen Product ähnlich ist. *Monochlornitrosothymol.* Analog wurde Nitrosothymol mit Chlor behandelt. Das Reactions-

product ist jedoch kein Additionsproduct, sondern ein Substitutionsproduct, das in gelben Lamellen krystallisirt und bei 162 bis 163° schmilzt. *Monochlornitrosocarvacrol.* Nitrosocarvacrol giebt wie das Nitrosothymol ein Substitutionsproduct bei der Einwirkung des Chlors. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben Nadeln, Schmelzp. 157 bis 158°, unter Zersetzung. *Thymochinon* und Chlor. Der folgende Versuch wurde unternommen, um festzustellen, ob die disubstituirten Chinone ebenfalls Additionsproducte zu geben vermögen. Zu diesem Zweck wurde Thymochinon in Chloroformlösung in der üblichen Weise mit Chlor behandelt. Unter Entwickelung von Salzsäure fand Einwirkung statt, aber aus dem Reactionsproduct konnte durch Destillation im Vacuum nur eine Flüssigkeit, Siedep. 190 bis 200°, isolirt werden. Nach den analytischen Resultaten ist die Substanz ein Gemenge von *Mono-* und *Dichlorthymochinon.* Bei der Reduction mit Schwefeldioxyd konnten nur harzige Producte isolirt werden, während Brom überhaupt nicht einwirkte. *Orthodichlorchinon* und Chlor. Das Dichlorchinon stellte Verfasser am besten nach folgender Methode dar. Auf eine ätherische Lösung des Monochlorchinons wirkt Salzsäure ein. Hierbei bildet sich neben dem p- auch das o-Dichlorhydrochinon. Beide Verbindungen werden durch Krystallisation aus Benzol getrennt, in dem die o-Verbindung viel leichter löslich ist. Schmelzp. 144°. Durch Oxydation dieses Productes mit Mangandioxyd entsteht das o-Dichlorchinon. Es schmilzt bei 95 bis 96° und ist mit Wasserdampf flüchtig. Dieses o-Dichlorchinon wird bei der Behandlung mit Chlor in der üblichen Weise nicht verändert. Einwirkung von Chlor auf *m-* und *p-Dichlorchinon.* Auch diese beiden Verbindungen blieben bei der Behandlung mit Chlor in der Kälte intact. Bei längerem Stehen der mit Chlor gesättigten Chloroformlösung entsteht ebenso wie bei der o-Verbindung Salzsäure unter Bildung von Chloranil. Aus den Versuchen zieht Verfasser den Schlufs, dafs 1. das Verhalten der Nitrosophenole identisch ist mit dem der entsprechenden Chinone, 2. dafs die polysubstituirten Chinone und Nitrosophenole nicht befähigt sind, mit den Halogenen Additionsproducte zu bilden. *Kb.*

H. P. Bayrac. Ueber eine neue Methode der Darstellung von Parachinonen vermittelst der Indophenole. II. Theil: Indophenole [1]). — Die verschiedenen bekannten Methoden zur Darstellung von *Indophenolen* führen nicht zu reinen Producten. Auf

[1]) Ann. chim. phys. [7] 10, 44—67.

Grund zahlreicher Versuche ergab folgendes Verfahren reine Substanzen in einer Ausbeute bis zu 60 Proc.: Die zu verwendende Menge des Phenols, welches in Indophenol übergeführt werden soll, ist gleich zwei Zehntel des Molekulargewichtes des Phenols. Man löst 37 g Nitrosodimethylanilin in 4 Liter Wasser, erwärmt auf 40 bis 42°, trägt in kleinen Mengen etwa 50 g Zinkstaub ein, kühlt und filtrirt die Flüssigkeit in die Lösung des Phenols in Eisessig. Man wäscht mit wenig Wasser nach, rührt fleifsig um und setzt dann eine kalte Lösung von 40 g Kaliumdichromat in 1 Liter Wasser nach und nach zu. Um ein krystallisirtes Product zu erhalten, behandelt man das getrocknete Product zuerst mit dem 20fachen Gewicht Alkohol von 60° und krystallisirt den ungelösten Rückstand aus Alkohol von 95° um. Bei in Eisessig schwerer löslichen Phenolen mufs bei diesem Verfahren lebhaft geschüttelt werden; oder man löst in diesem Falle das Phenol in der nöthigen Menge Alkali und Wasser, läfst diese Lösung gleichzeitig mit der reducirten Flüssigkeit in ein Gefäfs laufen, mischt mit der Dichromatlösung und säuert mit Essigsäure an. Die reinen Indophenole besitzen viele gemeinsame Eigenschaften: Sie sublimiren leicht, sie lösen sich in Wasser fast gar nicht auf; in Aether lösen sie sich mit violetter, in Benzol mit blauvioletter, in Alkohol mit azurblauer, in Ligroine mit rothvioletter und in Eisessig mit grünblauer Farbe auf. Alkalien sind in der Kälte nahezu ohne Einwirkung auf Indophenole; durch Mineralsäuren werden sie leicht und glatt in Chinone und p-Amidodimethylaniline zerlegt. *Benzochinondimethylanilimid* (aus Phenol) bildet graue, stahlglänzende, bei 133 bis 134° schmelzende Nadeln. Das aus o-Kresol erhaltene *Toluchinondimethylanilimid* bildet grünglänzende, rhombische Nadeln vom Schmelzp. 123°, während das isomere Product aus m-Kresol in gelbglänzenden, bei 117 bis 118° schmelzenden Prismen krystallisirt. *p-Xylochinondimethylanilimid*, aus p-Xylenol erhalten, bildet klinorhombische oder orthorhombische Lamellen von braunrother Farbe, welche bei 125 bis 126° schmelzen. Das aus o-Aethylphenol gewonnene *Aethylbenzochinondimethylanilimid* bildet längliche, goldfarbene Blättchen vom Schmelzp. 83 bis 84°. Das *Thymochinondimethylanilimid*, aus Thymol, krystallisirt in Krystallen verschiedener Art, welche bei 69,5° schmelzen; das isomere, aus Carvacrol erhaltene Product bildet metallisch blauglänzende, klinorhombische Krystalle vom Schmelzp. 87 bis 88°. *Isopropylbenzochinondimethylanilimid*, aus m-Isopropylphenol erhalten, bildet goldglänzende, bei 73 bis 74° schmelzende Krystalle. Das aus dem α-Phenol des p-Aethyltoluols gewonnene *p-Aethyltoluchinon-*

dimethylanilimid krystallisirt in langen, cantharidengrünglänzenden Nadeln, welche bei 77° schmelzen. In nicht krystallisirtem Zustande wurden aufserdem noch die *Indophenole* aus *o-Isopropylphenol* und aus dem *α-Phenol des p-Normalcymols* gewonnen. *Sd.*

Siro Grimaldi[1]) berichtete über die *Einwirkung des Harnstoffs auf die Chinone*. Das *Monureïd des Phenanthrenchinons*, $CO-C_6H_4-C_6H_4-C-NH-CO-NH$, erhalten durch 24stündiges Kochen einer Lösung von Phenanthrenchinon (4,16 g) mit Harnstoff (1,2 g) in je 100 ccm Eisessig, bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 299°, die sich bei etwas höherer Temperatur zersetzen und in kochendem Alkohol wenig löslich sind. Beim Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser tritt Fluorescenz auf. Concentrirte Schwefelsäure löst unverändert, Alkalien hingegen liefern beim Kochen Ammoniak, obwohl sie die Substanz nicht auflösen. Mit überschüssigem Eisessig entsteht ein *Monoxim*, $C(NOH)-C_6H_4-C_6H_4-C-NH-CO-NH$, undeutliche Kryställchen vom Schmelzp. 200 bis 202°, die nach dem Kochen mit Salzsäure Fehling'sche Lösung reduciren. Durch Erhitzen des Monureïds (1 g) im Rohre mit concentrirter Salpetersäure, spec. Gew. 1,48, während acht bis zehn Stunden resultirt die *Dinitroverbindung*, $CO-C_6H_4-C_6H_4-C-N(NO_2)-CO-N(NO_2)$, gelbe, in Eisessig und Schwefelsäure lösliche Kryställchen; dieselbe ist wenig löslich, auch in heifsem Alkohol, und zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung. — Kocht man Phenanthrenchinon mit ungefähr der dreifachen Menge Harnstoff im Oelbade bei 250°, so entwickelt sich Ammoniak und Wasserdampf unter Bildung des *Diureïds des Phenanthrenchinons*, $CO-[-NH-, -NH-]=C-C_6H_4-C_6H_4-C-[-NH-, -NH-]=CO$, ein weifses, amorphes Pulver, mit Zersetzung schmelzend, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unverändert, jedoch mit violetter Farbe. In Alkalien unlöslich, entwickelt es beim Kochen mit diesen Ammoniak. Durch Lösen des Diureïds (1 g) in rauchender Salpetersäure (25 ccm) und concentrirter Schwefelsäure (25 ccm)

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 228.

erhält man die entsprechende *Dinitroverbindung*, $CO{=}[-NH-, -NH-]{=}\dot{C}-C_6H_4-C_6H_4-\dot{C}{=}[-N(NO_2)-, -N(NO_2)-]{=}CO$, orange Nädelchen, leicht löslich in Eisessig, wenig löslich in heifsem Alkohol, unverändert mit gelber Farbe löslich in Schwefelsäure, bei 300° sich zersetzend, ohne vorher zu schmelzen. Andere Nitroderivate konnten nicht dargestellt werden. — *β-Naphtochinon*, mit etwas mehr als 1 Mol. Harnstoff während 24 Stunden in Eisessiglösung am Rückflufskühler gekocht, liefert das *Monoureïd*, $(O)C_{10}H_6{=}[-NH-CO-NH-]$, welches als krystallinische Masse vom Schmelzp. 162 bis 163° aus Eisessig hinterbleibt. Dessen *Monoxim*, $(NOH)C_{10}H_6{=}[-NH-CO-NH-]$, besteht aus undeutlichen Kryställchen, die *Dinitroverbindung*, $(O)C_{10}H_6{=}[-N(NO_2)-CO-N(NO_2)-]$, aus gelben Nädelchen, die in heifsem Wasser, Eisessig, Schwefelsäure löslich, in kochendem Alkohol wenig löslich sind; sie zersetzen sich, ohne zu schmelzen, mit Feuererscheinung. In analoger Weise, wie oben angegeben, erhält man ferner das *Diureïd*, $CO{=}[-NH-, -NH-]{=}C_{10}H_6{=}[-NH-, -NH-]{=}CO$, weifs, löslich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung, unlöslich in Wasser, und dessen *Dinitroverbindung*, $CO{=}[-NH-, -NH-]{=}C_{10}H_6{=}[-N(NO_2)-, -N(NO_2)-]{=}CO$, gelbe, etwas in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Eisessig lösliche Krystalle, die nicht höher nitrirt werden können. — Das *Monoureïd des Chinons*, $[-CH{=}CH{=}CO-CH{=}CH-\dot{C}-]\overline{\dot{C}}NH-CO-NH$, aus den Componenten, wie oben, dargestellt, gelbliche Nadeln, noch nicht bei 320° schmelzend, bei höherer Temperatur sich zersetzend, entsteht in gröfserer Ausbeute im Einschmelzrohre bei 140 bis 150° durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen; im letzteren Falle ist ein grofser Ueberschufs von Harnstoff anzuwenden. Sein *Monoxim*, $C_7H_7N_3O_2$, ist krystallin, das *Dinitroderivat*, $C_7H_5N_5O_6$, bildet gelbe Nädelchen. — Durch Verschmelzen von Anthrachinon mit der dreifachen Menge Harnstoff bei 300° im Rohre entsteht nur das *Monoureïd des Anthrachinons*, $[-C_6H_4-CO-C_6H_4-\dot{C}]\overline{\dot{C}}-NH-CO-NH$, eine amorphe, über 320° unter Zersetzung schmelzende Substanz, deren *Monoxim*, $C_{15}H_{11}N_3O_2$, und deren *Dinitroderivat*, $C_{15}H_9N_5O_6$, in gelben Nadeln undeutlich krystallisiren. Entsprechende Diureïde liefsen sich nicht gewinnen. — Erhitzen von Phenanthrenchinon mit dem dreifachen Gewicht *Thioharnstoff* auf 200 bis 210° führt zu dem *Dithioureïd des Phenanthrenchinons*, $C_{16}H_{12}N_4S_2$, indem Wasser, Ammoniak,

Schwefelwasserstoff und Schwefelammon abgespalten werden. Aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt es durch Wasser als kermesrothes Pulver aus. Es schmilzt oberhalb 320° unter Zersetzung, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und wird durch Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwickelung und Bildung von Schwefelkalium vollständig zersetzt. *Sm.*

H. S. Grindley und J. L. Sammis. Einwirkung von Mercaptiden auf Chinone[1]). — Die Verfasser erhielten durch Behandeln von 5 g Dichlordiphenoxychinon (1 Mol.) in ätherischer Lösung mit einer durch Lösen von 1,95 g metallischem Natrium in 10 g Aethylmercaptan unter Zusatz von 20 ccm wasserfreiem Aether hergestellten Lösung von Natriumäthylmercaptid (6 Mol.) eine gelbe, krystallinische, in Aether unlösliche, in Wasser lösliche, äufserst unbeständige Verbindung, welche sich in Berührung mit der Luft und ebenso beim Lösen in Wasser sofort zersetzte. Sie nehmen an, dafs diese Verbindung eine analoge Constitution besitzt, wie die von Jackson und Grindley[2]) beschriebenen Salze der Chinonhemiacetale, und fassen sie demnach als das *Natriumsalz des Tetrathioäthylchinondithioäthylhemiacetals* auf. Dasselbe zersetzt sich in Berührung mit Wasser unter Bildung von *Tetrathioäthylchinon*, $C_6(SC_2H_5)_4O_2$, welches aus Alkohol in schönen, glänzenden, dunkelgrünen, bei 90 bis 91° schmelzenden, in Chloroform, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff leicht, in Aethyl- und Methylalkohol, Ligroin und Aether weniger, in Wasser nicht löslichen Nadeln krystallisirt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich und wird auf Zusatz von Wasser aus der Lösung unverändert wieder ausgefällt. In concentrirter Salzsäure ist es dagegen unlöslich. In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit schön rother Farbe, wird aber aus dieser Lösung nicht wieder durch Wasser ausgefällt. Durch Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub wird es zu *Tetrathioäthylhydrochinon*, $C_6(SC_2H_5)_4O_2H_2$, reducirt, welches aus Alkohol in grofsen, farblosen, bei 58 bis 59° schmelzenden, in Wasser nicht, in Ligroin, Methyl- und Aethylalkohol ziemlich, in Eisessig, Benzol und Aether leicht, in Chloroform sehr leicht löslichen Prismen krystallisirt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit hellgrüner, in concentrirter Salpetersäure mit rother Farbe. Concentrirte Salzsäure ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Tetrathioäthylchinondithioäthylhemiacetals wurde

[1]) Amer. Chem. J. **19**, 290—295. — [2]) Daselbst **17**, 577.

endlich noch *Tetrathioäthylchinondibenzoyldithiobenzoylacetal*, $C_6(S C_2H_5)_4(OCOC_6H_5)_2(SCOC_6H_5)_2$, gewonnen. Dasselbe wird beim raschen Abkühlen einer concentrirten alkoholischen Lösung in langen, feinen Prismen erhalten. Aus verdünnter, alkoholischer Lösung fällt es in rhombischen Tafeln aus. Es schmilzt bei 131 bis 132° und ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, löslich in Aethyl- und Methylalkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin. *Wt.*

E. Bandrowski[1]) beschrieb ein *neues Verfahren zur Darstellung von chemisch reinem Benzochinon*. Durch gelbes Quecksilberoxyd oder durch gefälltes Mangansuperoxyd lassen sich Hydrochinon, resp. homologe p-Dioxyphenole in Benzochinon, resp. homologe p-Chinone überführen. Man verreibt z. B. unter Anfeuchten mit Aether, Weingeist oder Wasser das Hydrochinon (1 Mol.) mit 2 Mol. der Oxyde, trocknet, extrahirt mit Aether, dunstet die Lösung ab, u. s. f.; etwa entstandenes Chinhydron wird durch Umkrystallisiren aus Ligroin entfernt. *Sm.*

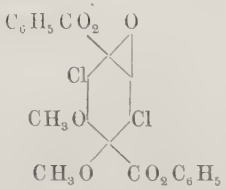
F. Kehrmann u. G. Betsch[2]) berichteten über *1-4-Diaminochinon*. *Nitroaminophenol*, $[-CH=C(NH_2)-C(OH)=CH-C(NO_2)-CH-]$, wird durch Zinnchlorür (3,5 Mol.) und Salzsäure reducirt zu *Oxy-p-phenylendiamin*, $[-CH=C(NH_2)-C(OH)=CH-C(NH_2)=CH-]$, dessen *Chlorhydrat*, $C_6H_{10}N_2OCl_2$, sich in Wasser leicht, weniger leicht in starker Salzsäure löst; die farblose, wässerige Lösung färbt sich an der Luft violett. 1 Mol. Chlorhydrat und 2 Mol. wasserfreies Natriumacetat rührt man nun mit Essigsäureanhydrid zu einem dicken Brei an, erhitzt bis zum Sieden, kühlt ab und vermischt mit der fünffachen Menge Wasser. Ein Theil des *Triacetylderivates*, $C_{12}H_{14}N_2O_4$, scheidet sich sofort aus, den Rest gewinnt man durch Neutralisiren mit Soda; es bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 234°. Fast unlöslich in kaltem, gut löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Eisessig, löst es sich langsam in kalter verdünnter Natronlauge unter Abspaltung eines Acetyls zum *Diacetylderivat*, $[-CH=C(NH.CO.CH_3)-C(OH)=CH-C(NH.CO.CH_3)=CH-]$, das aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure als schweres, glitzerndes Krystallpulver vom Schmelzp. 265° gefällt wird; Löslichkeit analog dem Triacetylderivat. Ein dünner Brei des Diacetylproductes und wenig Essigsäure wird mit der anderthalbfachen theoretischen Menge concentrirter Natriumbichromatlösung unter Eiskühlung behandelt; nach einigen Stunden fällt Wasser das hellgelbe, krystalline *1-4-*

[1]) Chemikerzeit. **21**, Rep. 245. — [2]) Ber. **30**, 2096—2103.

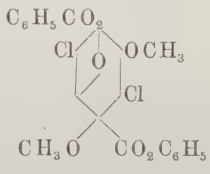
Diacetaminochinon, [–CH=C(NH.CO.CH_3)–CO–CH=C(NH.CO.CH_3)–CO–], unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und kaltem Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Die centimeterlangen, strohgelben Nadeln färben sich gegen 300° dunkel und sublimiren theilweise ohne zu schmelzen. Schwefelsäure löst mit braungelber Farbe; Wasserzusatz bewirkt langsame Verseifung, wobei die Flüssigkeit eine gelblich blutrothe Färbung annimmt. Eiskaltes Wasser scheidet das *1-4-Diaminochinon*, [–CH=C(NH_2)–CO–CH–C(NH_2)–CO–], als violettschimmerndes Pulver ab, das durch Wasser frei von Schwefelsäure gewaschen wird. Es ist in Wasser und den gebräuchlichen Solventien kaum löslich, etwas löslich in kochendem Eisessig, zersetzt sich zwischen 325 bis 330°, löst sich nicht in kalter verdünnter Natronlauge, worin das isomere *Aminooxychinonimid* sich leicht löst; letzteres zersetzt sich zwischen 310 bis 315°. Durch Erwärmen des Chinons mit einem kleinen Ueberschufs von salzsaurem Zinnchlorür entsteht glatt das *Chlorhydrat des 1-4-Diaminohydrochinons*, [–CH=C(NH_2)–C(OH)=CH–C(NH_2)=C(OH)–].2HCl, farblose Nadeln, deren wässerige Lösung an der Luft violett wird und Krystalle des Chinons absetzt. Die freie Base oxydirt sich an der Luft rasch. Das *1-4-Diacetaminohydrochinon*, [–CH=C(NH.CO.CH_3)–C(OH)=CH–C(NH.CO.CH_3)=C(OH)–], durch Aufkochen des Diacetaminochinons mit Alkohol, wenig Salzsäure und etwas mehr als der theoretischen Menge Zinnchlorür dargestellt, ist ein weifses, in den gewöhnlichen Solventien fast unlösliches, in verdünnten Laugen lösliches Pulver, das zwischen 285 bis 290° anfängt zu sublimiren und bei ca. 310° verkohlt. *1-4-Tetraacetyldiaminohydrochinon*, [–CH=C(NH.CO.CH_3)–C(O.CO.CH_3)=CH–C(NH.CO.CH_3)=C(O.CO.CH_3)–], bildet sich beim Kochen des Diacetylderivates mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat; als Zwischenproduct entsteht ein in Essigsäureanhydrid schwer lösliches Triacetylderivat. Wasser fällt es in langen, weifsen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 190°. — *Diaminoresorcin*, [CH=C(NH_2)–C(OH)=CH–C(OH)=C(NH_2)–], resultirt durch Reduction des Dioxims, das aus Dioxychinon und Hydroxylaminchlorhydrat erhalten wird, mit Zinn und Salzsäure. Versetzt man seine farblose, wässerige Lösung mit Ammoniak und leitet Luft hindurch, so scheiden sich violettbraune, glänzende Blättchen des *Aminooxychinomids* aus (siehe oben). Sowohl das aus Dioxychinondioxim, als aus Dinitroresorcin dargestellte salzsaure Diaminoresorcin liefert beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das *gleiche Tetraacetyldiaminoresorcin*.

[–CH C(NH.CO.CH$_3$) C(O.CO.CH$_3$)=CH–C(O.CO.CH$_3$)=C(NH .CO.CH$_3$)–], farblose, bei 180° schmelzende Nadeln. Wird nicht genügend lange und mit ungenügendem Ueberschufs von Essigsäureanhydrid gekocht, dann bildet sich ein bei 225° schmelzendes *Triacetylderivat*. *Sm.*

C. Loring Jackson u. H. A. Torrey[1]) berichteten *über das Oxyd des Dichlordimethoxybenzoldibenzoats*. Mit *Amylamin* liefert das Oxyd, $C_6Cl_2(O.CH_3)_2(O.CO.C_6H_5)_2O$, eine *purpurrothe Substanz*, $C_6Cl_2(NH.C_5H_{11})(C_5H_{11}NH_2OH)O_2$, vom Schmelzp. 181 bis 182°, die sich in das *Silbersalz*, $C_6Cl_2(NH.C_5H_{11})(AgO)O_2$, und das *Baryumsalz*, $[C_6Cl_2(NHC_5H_{11})O_2O]_2Ba$, verwandeln liefs; durch Einwirkung von Salzsäure auf das Amylaminproduct entsteht das schwarz gefärbte, freie Phenol, $C_6Cl_2(NH.C_5H_{11})(OH)O_2$, vom Schmelzp. 186 bis 187°, also ein *Dichloramylaminooxychinon*. — *Natriummethylat* verwandelt das Oxyd in das *Natriumsalz des Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetals*, [–C(–ONa, –OCH$_3$) –C(O.CH$_3$)=CCl–C(–ONa, –OCH$_3$)–C(O.CH$_3$)=CCl–]. — Durch analoge Reactionen wurde aus dem Dichlordimethoxychinondimethyldibenzoylacetal ein *Dichlordiamylaminochinon*, $C_6Cl_2(NH C_5H_{11})_2O_2$, vom Schmelzp. 224 bis 225° erhalten. — Nach obigen Reactionen halten die Verfasser die *Constitution*:



oder

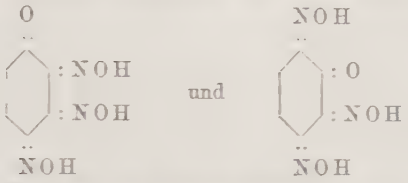


für wahrscheinlich. *Sm.*

R. Nietzki und F. Blumenthal. Ueber Dichinoyltrioxim und Tetranitrophenol[2]). — Aus dem sogenannten Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim) hatten Goldschmidt und Straufs[3]) durch Einwirkung von überschüssigem salzsauren Hydroxylamin das Dichinoyltetroxim erhalten. Bei Anwendung von $1^1/_2$ Mol. salzsaurem Hydroxylamin auf 1 Mol. Dinitrosoresorcin bildet sich ein Zwischenproduct, das *Dichinoyltrioxim*, welches sich von dem Tetroxim durch seine Unlöslichkeit in Alkohol und fast allen indifferenten Lösungsmitteln, vom Dinitrosoresorcin dadurch unterscheidet, dafs es Eisensalze nicht grün, sondern blutroth färbt. Durch Zersetzen seines in gelbrothen Nadeln krystallisirenden *Ammonsalzes*, $C_6H_4N_3O_4.NH_4$, mittelst Salzsäure wird es als ein

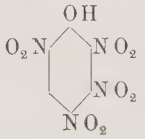
[1]) Ber. **30**, 527. — [2]) Daselbst, S. 181—186. — [3]) JB. f. 1887, S. 1316.

braungelbes, krystallinisches Pulver gewonnen, welches sich, ohne zu schmelzen, bei etwa 250° unter Verpuffung zersetzt. Für die Constitution des Dichinoyltrioxims sind zwei Formeln möglich:



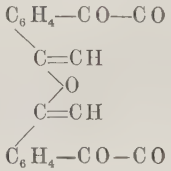
von denen die erste als die benachbarte, die zweite als die unsymmetrische bezeichnet werden kann. Wird das reine Trioxim mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen, so verwandelt es sich im Laufe einiger Tage in das farblose, krystallinische *Diacetylderivat*, $C_6H_3N_3O_2(CO.CH_3)_2$, welches sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren läfst und bei 142° schmilzt. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Diacetylderivat, nicht aber das freie Trioxim, in das *Anhydrid*, $C_6N_2H_2O$, verwandelt; sternförmig gruppirte Nadeln aus verdünntem Alkohol, welche bei 118° schmelzen. Die wässerige Lösung des Anhydrids giebt mit Ferrosulfatlösung ein Eisensalz, $(C_6H_2N_2O_4)_2Fe$, als dunkelgrünen, krystallinischen Niederschlag, welcher aus Essigäther in Krystallen erhalten werden kann. — Durch vorsichtiges Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure wird das Trioxim zu *Triamidophenol* reducirt, welches in Form seines in Wasser schwer löslichen *zweisäurigen Salzes*, $C_6H_9N_3O.H_2SO_4$, abgeschieden werden kann. Das neue Triamidophenol giebt mit Eisenchlorid und anderen Oxydationsmitteln eine blaue Färbung. Es wurden dargestellt das *Pikrat*, $C_6H_9N_3O.C_6H_2(NO_2)_3OH$, ein *Triacetylderivat*, $C_6H_6N_3O(C_2H_3O)_3$, schwer löslich in heifsem Alkohol und Wasser, Schmelzp. 230°, und das *Tetraacetylderivat*, $C_6H_5N_3O.(C_2H_3O)_4$, leichter löslich in Alkohol, Schmelzp. 211°. — Wird 1 Thl. Trioxim in 3 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,30 unter Eiskühlung eingetragen und alsdann noch 1 Thl. Salpetersäure vom 1,39 spec. Gew. hinzugegeben, so geht das Oxim langsam in Lösung. Nach zwölfstündigem Stehen. Beim Uebersättigen der Lösung mit Kaliumcarbonat fällt das schwer lösliche *Kaliumsalz* eines *Tetranitrophenols* nieder, aus dessen heifser, wässeriger Lösung durch Zusatz von Chlorbaryum das noch schwerer lösliche *Bariumsalz*, $[C_6HN(NO_2)_4O]_2Ba$, beim Abkühlen in hellgelben bis dunkelgelben Prismen mit violettem Flächenschimmer gewonnen werden kann. Das freie *Tetranitrophenol*, aus dem Baryumsalz durch

Schwefelsäure abscheidbar, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus diesem Mittel schwierig. Es ist leicht in Eisessig und Essigäther, sehr wenig in Benzol und Ligroin löslich. Aus Essigäther bildet es breite, goldgelbe Nadeln mit violettem Flächenschimmer, schmilzt bei 130°, meist unter heftiger Explosion. Auch seine Salze, von denen noch das *Natriumsalz*, rothgelbe Nadeln, und das *Silbersalz*, rothgelber, krystallinischer Niederschlag, dargestellt werden, sind aufserordentlich explosiv. Das Tetranitrophenol färbt Wolle und Seide etwas röthlicher und intensiver als Pikrinsäure. Als wahrscheinlichste der drei in Betracht kommenden Constitutionsformeln ist die folgende anzunehmen:



Hr.

H. Wichelhaus. Ueber Di-β-naphtochinonoxyd[1]). — Das Di-β-naphtochinonoxyd erhält man durch Oxydation des β-Naphtochinons vermittelst Eisenchloridlösung bei 50 bis 70°. Dasselbe krystallisirt in feinen, orangegelben Nadeln und schmilzt bei 245°. Diese Oxydation ist mit ähnlichen Naphtalinderivaten, wie α-Naphtochinon, Imidooxynaphtalin, α-Nitroso-β-naphtol und β-Nitroso-α-naphtol nicht zu vollziehen. Der Verfasser nimmt für das β-Naphtochinonoxyd folgende Constitution an:



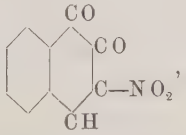
Durch Kochen mit der 50- bis 100fachen Menge Wasser entstehen verschiedene Hydrate. Dieselben färben Seide rothbraun, Wolle braun bis schwarz (D. R.-P. Nr. 83 042). Aus den Oxydationsproducten der Hydrate mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung konnte nur Phtalsäure isolirt werden. Bei der Reduction erhält man jedoch je nach der Art des reducirenden Mittels verschiedene Producte. Durch Schwefeldioxyd oder Zinnchlorür und Salzsäure entsteht ein dunkelblaues, unkrystallinisches Pulver, das bei 138° schmilzt. Dasselbe ist fast unlöslich in Wasser, mit

[1]) Ber. 30, 2199—2203.

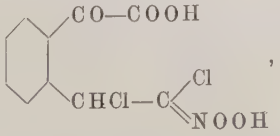
tiefrother Farbe löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Eisessig, Benzol und Aceton. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer Sulfosäure. Die Acetylverbindung, $[C_{10}H_5(OC_2H_3O)_2]_2O$, schmilzt bei 164 bis 165° und krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig. Leitet man dagegen in die Lösung des Oxyds in Eisessig oder Aceton Schwefelwasserstoff und kocht das entstandene Product längere Zeit mit Eisessig, so erhält man ein Diacetdioxynaphtalin, $C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$, vom Schmelzp. 173°. Das Dioxim des Di-β-naphtochinons, $C_{20}H_{12}N_2O_5$, ist gelb und wenig löslich in Wasser. Das Hydrazon, $C_{26}H_{16}N_2O_4$, schmilzt bei 246° und färbt Wolle und Seide gelb. Erhitzt man das Oxyd mit Anilin auf 180°, so entsteht eine Verbindung: $C_{16}H_{11}NO_2$, die sich aus Essigsäure umkrystallisiren läfst. Auch mit Diaminen, Dimethylanilin, sowie mit Chinolin und Resorcin giebt das Oxyd Verbindungen. *Bru.*

H. Wichelhaus in Berlin. Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen. D. R.-P. Nr. 91606 [1]). — Das *Dinaphtochinonoxyd* [2]) liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin ein *Oxim*, bezw. *Hydrazon*, welche Körper gelbe bis gelbbraune Farbstoffe für Wolle und Seide sind. *Sd*

Th. Zincke. Untersuchungen über Nitro-β-naphtochinon. III. Mittheilung [3]). — Das Nitro-β-naphtochinon:



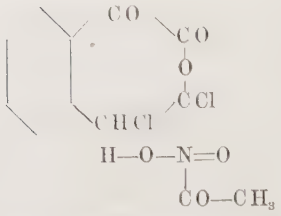
läfst sich nach Zincke in Dichloroxindencarbonsäure in folgender Weise überführen. Durch Aufnahme von 2 At. Chlor entsteht o-Dichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure [4]):



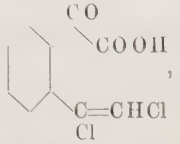
welche eine Acetylgruppe aufnehmen kann unter Bildung einer indifferenten, nicht mehr sauren Acetylverbindung, welcher deshalb die Formel:

---

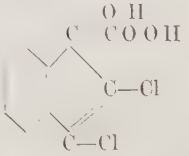
[1]) Patentbl. 18, 289. — [2]) Vgl. Patentbl. 16, 716. — [3]) Ann. Chem. 295, 1—6. — [4]) JB. f. 1892, S. 1650.



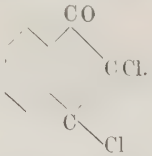
zugeschrieben wird. Bei der Einwirkung von Alkali wird die Lactonbindung gelöst, salpetrige Säure, Essigsäure und Wasser abgespalten, die restirende Säure:



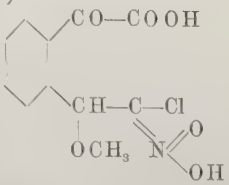
geht unter Verschiebung des Wasserstoffs in Dichloroxindencarbonsäure über, welcher die Formel:



zukommt, farblose Nadeln, welche, mit HCl in Methylalkohol behandelt, einen bei 137 bis 138° schmelzenden Methylester liefern. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht aus der Säure Dichlorindon:



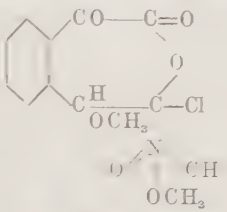
Die aus dem Chlorderivat des Nitro-β-naphtochinonmethylats darstellbare Methoxysäure[1]):



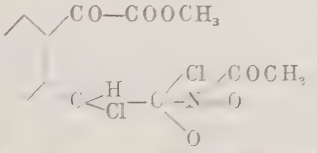
o-Chlornitromethoxyäthylbenzoylcarbonsäure,

[1]) Ann. Chem. **278**, 202.

liefert eine Acetylverbindung von der Formel:



welche jedoch wegen des Ersatzes von Cl durch OCH_3 mit Alkalien keine Indenderivate liefert, sondern einfach in die Methoxysäure zurückverwandelt wird. Die Acetylverbindungen der Ester dieser Benzoylcarbonsäuren sollen folgende Formel besitzen:

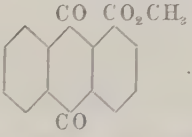


(resp. OCH_3 für Cl). Für die auffallende Thatsache, dafs die beschriebenen Verbindungen trotz der Gruppe $N\!\!\leqslant^{O}_{OH}$ alkaliunlöslich sind, ist keine Erklärung gegeben. *Mg.*

C. Graebe und S. Blumenfeld. Ueber einige 1-Derivate des Anthrachinons und Anthracens[1]). — Um einige sich widersprechende Angaben über 1-(α-)Monosubstitutionsproducte des Anthrachinons zu beseitigen, haben die Verfasser dieselben aus synthetischer 1-Anthrachinoncarbonsäure dargestellt. Aus Hemimellithsäureanhydrid und Benzol wurde in Gegenwart von Chloraluminium die Benzoylphtalsäure:

$$(1\text{-}2\text{-}3\text{-})\,C_6H_3{<}^{(COOH)_2}_{CO\,.\,C_6H_5},$$

dargestellt, welche durch Eintragen in die zehnfache Menge auf 150° erhitzte Schwefelsäure die 1-Anthrachinoncarbonsäure ergab. Ihr *Methylester*:



ist hellgelb, schmilzt bei 189° und löst sich sehr schwer in kaltem Methylalkohol. *Amid* wurde durch successive Behandlung der

[1]) Ber. **30**, 1115—1119.

Säure in Benzol (20 Thln.) mit der berechneten Menge von Phosphorchlorid und dann mit Ammoniak erhalten. Es ist schwach gelb gefärbt, Schmelzp. 280°. In heifsem Wasser sehr schwer, leichter in Alkohol löslich; sublimirbar. Das Amid (1 Thl.) geht, im Wasserbade mit kalischer (1,4 Thle.) Bromlösung (1 Thl. Brom und 200 Thle. Wasser) behandelt, in 1-Aminoanthrachinon, Schmelzp. 242 bis 243°, welches alle von Römer angegebenen Eigenschaften besafs, über. Das Acetylderivat schmolz bei 215° (corr.); das 1-Nitroanthrachinon, welches dem Römer'schen Körper zu Grunde liegt, bei 228°, wodurch die davon verschiedenen Angaben anderer Forscher (Boettger und Petersen, Claus und Hertel, Römer) richtig gestellt werden. — Durch Reduction der Carbonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak erhielten die Verfasser die *1-Anthracencarbonsäure*, Schmelzp. 245°, hellgelbe Nadeln, sublimirbar, welche mit der von Liebermann und Rath dargestellten, aber wahrscheinlich etwas von der 2-Anthracencarbonsäure enthaltenden Säure identisch war. Ihr *Amid* krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Blättchen, Schmelzp. 260°. Die gelbe, alkoholiche Lösung fluorescirt blau. *v. N.*

A. G. Perkin. In der Fabrikation des Alizarins angewandte analytische Methoden[1]). — Das Anthracen wird nach der Luck'schen, von Meister, Lucius und Brüning modificirten Methode bestimmt; die durch die Chromsäure entstandenen Verunreinigungen unbekannter Natur werden durch Behandeln mit 10proc. Anhydrid vor Wägung des Anthrachinons entfernt. Bassets' Verfahren, Nachoxydation mit Chromsäure- und Salpetersäuregemisch, soll ein sehr reines Product liefern. Die zweite Handelsqualität, Anthracen B, enthält häufig Methylanthrachinon. Bisweilen ist Paraffin im Anthracen enthalten und bleibt beim Behandeln mit Schwefelsäure bei 100° unangegriffen zurück. Rohanthrachinon wird auf Anthracen untersucht, indem 10 g der feingepulverten Probe bei 100° mit concentrirter Schwefelsäure behandelt werden. Die Masse wird ausgekocht, das unlösliche Anthrachinon von den gelösten Anthracensulfosäuren getrennt, getrocknet, gewogen, hierauf mit rauchender Schwefelsäure behandelt und der Krystallisation an der Luft überlassen. Die Krystalle werden wieder gewogen. Daneben wird die Luck'sche Methode angewendet. Die Differenz der beiden Resultate ergiebt das im Anthrachinon enthaltene Anthracen. Bei Herstellung des Alizarins wird zur Controle der Sulfonirung nach

[1]) J. Soc. Dyers and Colourist. 1897, S. 81—87; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 16, 563—564.

Verdünnen und Abfiltriren des unangegriffenen Anthrachinons die Lösung der Sulfosäure mit Soda theilweise neutralisirt und das rein herausfallende Natronsalz der Monosulfosäure gewogen. In Lösung bleiben die Disulfosäuren. Durch vollständiges Neutralisiren und Eindampfen zur Krystallisation wird das Natronsalz der α-Disulfosäure erhalten, es wird verascht und aus der Aschenmenge berechnet. Zur Controle des Fortganges der Verschmelzung der Sulfosäuren zu Alizarin werden von Zeit zu Zeit Proben in kochendem Wasser gelöst und das Alizarin wird nach Ausfällung mit Säuren gewogen. Zur Analyse der in den Filterpressen erhaltenen Alizarinpasta wird eine Probe bei 100° getrocknet und gewogen. Die beim Glühen hinterbleibende Asche soll bei 20proc. Pasta 0.2 Proc. nicht überschreiten. Der Färbewerth der Pasta wird durch vergleichende Ausfärbung bestimmt. Die Procedur wird des Näheren beschrieben. Zur Prüfung auf m-Hydroxyanthrachinon wird eine alkalische Lösung der Paste mit Barytwasser gefällt, das Filtrat ist bei Anwesenheit dieser Verunreinigung roth und giebt mit Säuren einen gelben Niederschlag. Löst man die Pasta in alkalifreiem Wasser und fällt mit Baryt, so tritt dieselbe Erscheinung ein, wenn Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure vorhanden sind. *Bl.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, blauen, beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon [Zusatzpatent Nr. 92998 vom 17. October 1896 zum D. R.-P. Nr. 87729 vom 9. Juni 1892][1]). — In Folge des Zusatzpatentes kann Dinitroanthrachinon, in rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen, mittelst geeigneten Diaphragmas (und einer zweckmäfsig in Schwefelsäure von 66° B. befindlichen Anode) durch *elektrolytische Reduction* in wasserlösliche Beizenfarbstoffe übergeführt werden. Man elektrolysirt nur so lange, bis alles Dinitroanthrachinon gelöst und eine in Wasser gegossene Probe noch keinen oder nur sehr wenig unlöslichen Farbstoff abscheidet. Im Hauptpatent war jene Reduction durch Zusatz von Reductionsmitteln bewirkt. *Sch.*

G. Elsinghorst. Das lösliche Alizarin von Schäffer und das Erban-Specht'sche Verfahren[2]). — Eine kritische Vergleichung des von Schäffer mit Alizarinborat angegebenen Verfahrens[3]) der Türkischrothfärberei mit dem Verfahren von Erban-

---

[1]) Patentbl. **18**, Nr. 31, S. 506. — [2]) Chemikerzeit. **21**, 56, 77. — [3]) Bull. soc. ind. de Mulhouse (1891) **15**, 81.

Specht, welche sehr zu Ungunsten der ersteren Färbemethode ausfällt. Nach dem Erban-Specht'schen Verfahren geht die Waare durch ein Türkischrothöl. Alizarin und Ammoniak enthaltendes Bad, wird dann getrocknet und passirt eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von essigsaurer Thonerde und essigsaurem Kalk. Das Schäffer'sche Verfahren bedarf viel mehr Operationen und höhere Temperatur der Bäder. Praktische Versuche erweisen ebenfalls die Geringwerthigkeit des Schäffer'schen Verfahrens. *Sd.*

H. Schäffer. Das lösliche Alizarin von Schäffer und das Erban-Specht'sche Verfahren[1]. — Eine Richtigstellung und Prioritätsreclamation in Bezug auf einen unter dem gleichen Titel in der Chemikerzeitung[2]) erschienenen Artikel. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von α-Nitrochinizarin. D. R.-P. Nr. 90041[3]). — Verwendet man an Stelle des Anthrachinons das 1-4'-o-Dinitroanthrachinon in dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 81245, so bildet sich das *α-Nitrochinizarin* vom Schmelzp. 244 bis 245° leichter und glatter[4]). *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen von Oxyanthrachinon. D. R.-P. Nr. 90722[5]). — *Alizarinbordeaux* und *Alizarinpentacyanin* werden durch alkalische oder saure Reductionsmittel in *Leukoverbindungen* übergeführt, welche sich mit primären aromatischen Aminen zu Leukoverbindungen von *grünen Farbstoffen* condensiren lassen. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Färben von Wolle. D. R.-P. Nr. 86811[6]). — Nach dem D. R.-P. Nr. 70861 wird Wolle mit *Alizarinfarbstoffen* angefärbt und nachträglich mit Metallsalzen zur Bildung von Farblacken behandelt. Es haben sich nun weiter für dieses Verfahren besonders werthvoll folgende Sulfosäuren und deren Nitro- und Amidoderivate erwiesen: Alizarindi- und -monosulfosäure, Alizarinpentacyaninsulfosäure, die Sulfosäuren von Alizarin-, Flavopurpurin-, Purpurin- und Anthrapurpurinbordeaux, die Sulfosäuren des Alizarinhexacyanins und Hexaoxyanthrachinons, Anthrachrysondisulfosäure und deren Dinitroderivate und die Sulfosäure des Anthracenblaus. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

---

[1]) Chemikerzeit. **21**, 568. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Patentbl. **18**, 43. — [4]) Daselbst **16**, 451. — [5]) Daselbst **18**, 208. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 706.

Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon. D. R.-P. Nr. 92800[1]). — Man erhält die *Farbstoffe* des D. R.-P. Nr. 67102[2]) in reinerer Form, wenn man eine Lösung von Dinitroanthrachinon in anhydridhaltiger Schwefelsäure der reducirenden Wirkung des elektrischen Stromes aussetzt. Je nach der Dauer der Einwirkung werden verschiedene Resultate erhalten. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines blauen Beizenfarbstoffs aus Dinitroanthrachrysondisulfosäure. D. R.-P. Nr. 94397[3]). — Behandelt man die Dinitroanthrachrysondisulfosäure bei 50 bis 80° mit Zinkstaub und concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich die *Hexaoxyanthrachinondisulfosäure* der Patentschrift Nr. 75490[4]). *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Farbstoffs durch Reduction der Dinitroanthrachrysondisulfosäure. D. R.-P. Nr. 94399[5]). — Behandelt man die *Dinitroanthrachrysondisulfosäure* mit Ferroacetat oder Ferrooxalat in schwach saurer oder neutraler Lösung, so entsteht ein *Farbstoff*, welcher, in saurer Lösung aufgefärbt und nachträglich mit Fluorchrombeize nüancirt, ein reineres Violett giebt und auch einen geringeren Stickstoffgehalt besitzt, als die *Diamidoanthrachrysondisulfosäure*[6]). *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer bis grünblauer, beizenfärbender Anthracenfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 90720[7]). — Man erhält den im D. R.-P. Nr. 77721[8]) beschriebenen Farbstoffen ganz ähnliche *Farbstoffe*, wenn man in dem dort beschriebenen Verfahren das Ammoniak durch unsubstituirte Ammoniakbasen, wie Methylamin, Diäthylamin, oder durch aromatische Amine, wie Anilin oder o-Toluidin, ersetzt. *Sd.*

Dieselbe. Verfahren zur Darstellung blaugrüner Beizenfarbstoffe der Anthracenreihe. D. R.-P. Nr. 94125[9]). — Die nach der Patentbeschreibung Nr. 89144[10]) erhaltenen Zwischenproducte liefern bei der Behandlung mit concentrirter Ammoniaklösung bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur blaugrüne *Farbstoffe*, welche mit Chrom gebeizte Wolle grün anfärben. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 18, 484. — [2]) Daselbst 14, 327. — [3]) Daselbst 18, 519. — [4]) Daselbst 15, 589. — [5]) Daselbst 18, 820. — [6]) Daselbst 15, 283; D. R.-P. Nr. 73684. — [7]) Patentbl. 18, 172. — [8]) Daselbst 15, 937. — [9]) Daselbst 18, 801. — [10]) Daselbst 17, 815.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Einführung von Aminresten in hydrirte Oxyanthrachinone. D. R.-P. Nr. 91149[1]. — Läfst man primäre aromatische Monamine (p-Toluidin) oder Diamine auf Chinizarinhydrür [Leukochinizarin[2]] bei Gegenwart von Borsäure einwirken, so entstehen glatt und quantitativ die in der Patentschrift Nr. 86150[3] beschriebenen, in charakteristischer Form krystallisirenden, grünen *Farbstoffe*. *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone. D. R.-P. Nr. 91150[4]. — In dem im D. R.-P. Nr. 86150[3] beschriebenen Verfahren können die daselbst verwendeten Oxyanthrachinone durch ihre Leukoderivate unter gleichzeitigem Zusatz eines Oxydationsmittels ersetzt werden. *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe. D. R.-P. Nr. 91152[6]. — Die Leukoderivate der Oxyanthrachinone werden mit primären aromatischen Mon- oder Diaminen bei Abschlufs der Luft mit oder ohne Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels erhitzt. Die entstehenden *stickstoffhaltigen Leukoderivate* liefern durch Oxydation leicht *Chinizaringrünfarbstoffe*[7]. *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe. D. R.-P. Nr. 93223[8]. — Verwendet man bei dem im D. R.-P. Nr. 91152[6] beschriebenen Verfahren an Stelle der Borsäure als Condensationsmittel Eisessig, Salzsäure, Benzoësäure, oder selbst Schwefelsäure oder Chlorzink, so gelingt es, das Leukooxyanthrachinon mit Aminen (Anilin) auch im Verhältnifs von 1 : 1 Mol. zu condensiren. Die so entstehenden Monoanilide liefern bei weiterer Condensation mit Aminen die Dianilide. Bei der Oxydation der *Monoanilide des Leukooxyanthrachinons entstehen blaue Farbstoffe*. *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe. D. R.-P. Nr. 92591[10]. — In Erweiterung des D. R.-P. Nr. 91152[11] können die *Leukoverbindungen stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthrachinongruppe* auch aus den Oxyanthrachinonen direct gewonnen werden, wenn man die Condensation mit aromatischen Aminen unter gleichzeitigem Zusatz geeigneter Reductionsmittel vornimmt. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. **18**, 242. — [2]) Daselbst **17**, 775. — [3]) Daselbst, S. 256. — [4]) Daselbst **18**, 242. — [5]) Daselbst **17**, 256. — [6]) Daselbst **18**, 227. — [7]) Daselbst **17**, 256; D. R.-P. Nr. 86150. — [8]) Patentbl. **18**, 562. — [9]) Daselbst, S. 227. — [10]) Daselbst, S. 431. — [11]) Daselbst, S. 227.

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe. D. R.-P. Nr. 94396[1]). — In dem Verfahren der Patentschrift Nr. 92591[2]) kann das Chinizarin mit gleichem Erfolge durch *1-4-Amidooxyanthrachinon* ersetzt werden. Man kann diese Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf Chinizarin, oder durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit p-Amidophenol, oder endlich durch Behandeln von α-Nitroanthrachinon mit Schwefelsesquioxyd gewinnen. *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukosulfosäuren der Anthracenreihe. D. R.-P. Nr. 92997[3]). — Durch Sulfurirung der nach der Patentschrift Nr. 91152[4]) erhältlichen Leukoverbindungen mit den gewöhnlichen Sulfurirungsmitteln lassen sich die *Sulfosäuren dieser Leukoverbindungen* erhalten. Diese kann man direct im sauren Bade auf der animalischen Faser fixiren und dann durch Oxydation (Chromkali) in die *Farbstoffe* überführen. *Sd.*

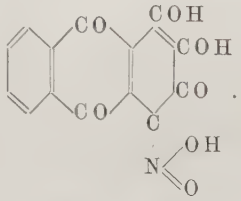
Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren stickstoffhaltiger Anthracenfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 93310[5]). — Der durch Sulfuriren des Condensationsproductes von Chinizarin (1 Mol.) und p-Toluidin (2 Mol.) erhältliche *grüne Farbstoff*[6]) läfst sich auch durch Oxydation der *Leukochinizaringrünsulfosäure*[7]) gewinnen. Die Oxydation kann in saurer und alkoholischer Flüssigkeit vorgenommen werden. Auch kann die Sulfurirung der Leukoverbindung und ihre Oxydation in einer Operation ausgeführt werden, indem man die Sulfurirungsschmelze auf 80 bis 100° erwärmt, wobei die Schwefelsäure als Oxydationsmittel dient. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Anthracenfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 91508[8]). — Man läfst Schwefelalkalien (Polysulfide) auf Dinitroanthrachinone oder Diamidoanthrachinone (bezw. die zu letzteren führenden, in Alkali blau löslichen Zwischenproducte) bis zum Eintritt völliger Löslichkeit in Wasser einwirken und fällt aus den blaugrünen oder violettblauen Lösungen die *Farbstoffe* mit verdünnten Säuren aus. Diese Farbstoffe sind in verdünnten Säuren unlöslich, in Alkalien und Schwefelalkalien löslich und färben in alkalischer Lösung Baumwolle direct schwarz an. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. **18**, 836. — [2]) Daselbst, S. 431. — [3]) Daselbst, S. 506. — [4]) Daselbst, S. 227. — [5]) Daselbst, S. 562. — [6]) Daselbst **17**, 256; D. R.-P. Nr. 84509. — [7]) Patentbl. **18**, 506; D. R.-P. Nr. 92997. — [8]) Patentbl. **18**, 275.

Max Bamberger und Fritz Böck. Ueber Nitroverbindungen des Anthragallols [I. Mittheilung][1]). — In auf — 18° abgekühlte, rothe, rauchende Salpetersäure wurde in kleinen Portionen das Anthragallol mit der Vorsicht eingetragen, dafs die Temperatur des Reactionsgemisches nie über — 15° steigt. Das unterdessen sich ausscheidende dunkelrothe Reactionsproduct wurde, nachdem das Reactionsgemisch die Consistenz eines dickflüssigen Breies angenommen hatte, einige Zeit in der Kältemischung stehen gelassen und schliefslich durch Absaugen auf einem gut gekühlten (— 10°) Trichter gesammelt und zuerst mit gekühltem und mit wenig Salzsäure versetztem Wasser, sodann zwei- bis dreimal mit kaltem, reinem Wasser nachgewaschen. Das Verschwinden der Säure wurde dabei durch das Auftreten der violetten Färbung des Waschwassers angezeigt. Die im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Kalk getrocknete, hochrothe Substanz besteht aus mikroskopischen, hellgelben, rhombischen Tafeln und feinkörnigem, dunklerem Pulver. Wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit konnte sie nicht weiter gereinigt werden; sie enthielt noch wahrscheinlich eine bei der Nitrirung entstandene Verunreinigung, welche den Kohlenstoffgehalt um ca. 2 Proc. erniedrigte. Der neue, sehr labile, von den Verfassern als *Pseudonitroanthragallol*, $C_{14}H_7O_5NO_2$, bezeichnete Körper besitzt vielleicht folgende Constitution:



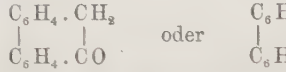
Er löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, schwerer in Aether, Chloroform, Benzol, Xylol mit rother bis gelber, in Alkalien mit grüner Farbe. Er entsteht auch durch trockene Nitrirung von Anthragallol, indem man dieses in feingepulvertem Zustande auf ein sehr grofses Uhrglas in dünner Schichte ausgebreitet über ein grofses, flaches Gefäfs mit rauchender Salpetersäure unter eine Glasglocke auf 24 Stunden hinstellt. Das Pseudonitroanthragallol zersetzt sich durch Kochen mit Wasser unter Entwickelung eines Gasgemisches, bestehend aus 83 Volumenproc. Kohlensäure, 13 Proc. Stickoxyd und 4 Proc. Stickstoff, und Bildung eines bei 224° unter

[1]) Monatsh. Chem. **18**, 283—301.

Zersetzung schmelzenden *α-Nitroanthragallols*, $C_{14}H_7O_5NO_2$. Der Körper wurde durch Umkrystallisiren aus Petroläther-Alkohol gereinigt. Er bildet goldgelbe Krystallblättchen, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser und Petroleumäther. In Alkalien löst sich der Körper grün, in concentrirter Schwefelsäure mit rother bis brauner Farbe. Mit Salpetersäure oxydirt ergiebt die Substanz Phtalsäure, wodurch die Stellung der NO_2-Gruppe in demselben Kern, in welchem die drei Hydroxylgruppen anwesend sind, bewiesen wird. Durch Kochen des Pseudonitroanthragallols mit Alkohol, oder, wenn auch langsamer, bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt unter Gasentwickelung (ca. 40 Proc. CO_2, 3 Proc. O und 57 Proc. Stickstoff; außerdem Aethylnitrit) die Bildung einer syrupdicken Flüssigkeit, in welcher ein *β-Nitroanthragallol* auskrystallisirt. Aus Alkohol goldgelbe, lange Nadeln, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verkohlen; wenig löslich in Aether und Benzol, fast gar nicht in Wasser. In Alkalien mit grüner, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Mit Salpetersäure oxydirt ergiebt es Phtalsäure. Während die Ausbeute an α-Nitroderivat ca. 80 Proc. beträgt, wurden hier im günstigsten Falle nur 30 Proc. des β-Nitrokörpers isolirt. Durch Reduction des α-Nitrokörpers mittelst Schwefelammonium entsteht das entsprechende *α-Amidoderivat*, $C_{14}H_7O_5NH_2$, welches durch successives Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff vom Schwefel getrennt und durch Umkrystallisiren aus Essigäther gereinigt wurde. Sternförmig gruppirte, prismatische Nadeln, in Wasser, Alkohol, Essigäther und Benzol mit rother, in Alkalien mit tief blutrother Farbe löslich. — Analog dargestelltes *β-Amidoderivat* krystallisirte aus Eisessig in kleinen Nädelchen mit grünlichem Metallschimmer; seine Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnlich wie bei α. — Sämmtliche hier beschriebenen Präparate wurden von Prof. Eder spectroskopisch untersucht; am auffallendsten sind die Absorptionsspectra beider Amidoderivate in alkoholischer Lösung, sie bestehen aus drei Absorptionsstreifen in Gelbgrün, Grün und Hellblau. Prof. v. Perger prüfte die Substanzen auf Färbekraft: als Alizarinderivate bilden alle gefärbte Metalllacke. — Durch Kochen des Anthragallols mit Benzoylchlorid wurde ein in Blättchen krystallisirendes *Tribenzoylderivat*, $C_6H_2(CO)_2C_6H(O.C_6H_5CO)_3$, Schmelzp. 207°, dargestellt, welches durch portionsweises Eintragen in rauchende Salpetersäure und Erwärmen auf ca. 55° ein *Nitrotribenzoylanthragallol*, $C_6H_2(CO)_2C_6NO_2(O.C_6H_5CO)_3$, ergab. Es krystallisirt aus Eisessig in gold-

gelben Blättchen. Schmelzp. 209°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Betreffs der Constitution der beiden Nitroproducte, α und β, sind die Verfasser der Ansicht, dafs diese durch dasselbe Schema $OH:OH:OH:NO_2 = 1:2:3:4$ wiedergegeben wird; die beiden Amidoproducte sind wahrscheinlich identisch. *v. N.*

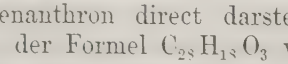
Francis R. Japp and Alexander Findlay. Phenanthron[1]). — Die Frage, ob dem zuerst von Lachowicz[2]) durch Reduction von Dichlorphenanthron mit Eisen und Essigsäure erhaltenen Phenanthron, welches später von Japp und Klingemann[3]) durch Reduction von Phenanthrenchinon mit Jodwasserstoffsäure erhalten wurde, die Formel:



zukommt, wird durch die Untersuchungen der Verfasser dahin beantwortet, dafs dieser Körper sowohl als Keton wie als Phenol reagirt, jedoch vorzugsweise in der letzten Richtung. Unter den Producten der Reduction von Phenanthrenchinon mit Jodwasserstoff finden sich neben Phenanthron:

β-Phenanthryloxyd (Schmelp. 210°) Tetraphenylenfurfuran (Schmelzp. 306°).

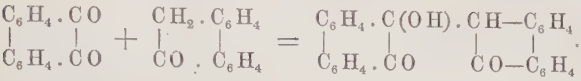
Phenanthron verbindet sich mit 1 Mol., Phenanthryloxyd mit 2 Mol. Pikrinsäure. Erstere Verbindung bildet rothe Nadeln vom Schmelzp. 185°, letztere rothe, rechteckige Tafeln vom Schmelzp. 148°. Phenanthron oxydirt sich in Lösung an der Luft sehr bald zu einer rothen, bei 156 bis 157° schmelzenden Verbindung von der Formel $C_{28}H_{16}O_3$. Diese wird durch Essigsäureanhydrid in Phenanthrenchinon und Phenanthron gespalten, welches letztere, als Phenol reagirend, in Form des Acetats:



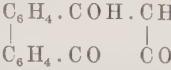
vom Schmelzp. 77 bis 78° erhalten wird. Letzteres läfst sich leichter aus Phenanthron direct darstellen. Die Synthese der Verbindung von der Formel $C_{28}H_{18}O_3$ vollzieht sich leicht beim Zusammenbringen der Lösungen von Phenanthrenchinon und Phenanthron:

---

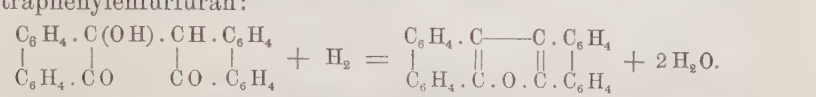
[1]) Chem. Soc. J. 71/72, Nr. 419, S. 1115—1124. — [2]) JB. f. 1883, S. 1012. — [3]) JB. f. 1893, S. 1469.



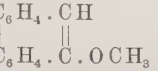
Es liegt also eine Aldolcondensation vor. Das Product ist ein Analogon des Acetonphenanthrenchinons:



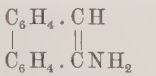
und giebt, wie letzteres durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure das Diphenylenmethylfurfuran liefert, unter gleicher Bedingung Tetraphenylenfurfuran:



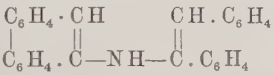
Beim Erhitzen von Phenanthron mit Methylalkohol und Schwefelsäure entsteht der Methyläther:



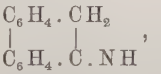
(Schmelzp. 96 bis 97°); beim Erhitzen mit Ammoniak liefert es Phenanthrylamin:



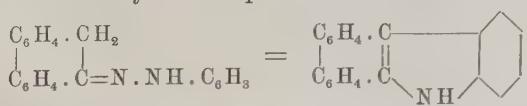
(Schmelzp. 139°) und Diphenanthrylamin:



(Schmelzp. 237°). Beim Kochen mit Salzsäure wird das Phenanthrylamin wieder in Phenanthron übergeführt — eine Reaction, die auf das Vorliegen eines Imids:



schliefsen liefse. Mit Phenylhydrazin reagirt das Phenanthron bei 100° nicht; bei 200° entsteht eine Verbindung von der Formel $C_{20}H_{13}N$ (Schmelzp. 188 bis 189°), welche Verfasser als 2-3-Diphenylindol ansehen. Wahrscheinlich reagirt das Phenanthron als Keton und das Hydrazon spaltet Ammoniak ab:



Die für die Naphtole charakteristische, beim schwachen Erwärmen ihrer Lösungen in Kalilauge eintretende Blaufärbung wird auch

mit Phenanthron erhalten. Die die Färbung verursachende, in dunkelblauen Nadeln krystallisirende Substanz konnte ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen nicht in reinem Zustande isolirt werden. Die meisten der angegebenen Reactionen sprechen für die Phenolnatur des Phenanthrons, während es die Eigenschaften eines Ketons z. B. zu erkennen giebt durch die beim Erwärmen mit Phenanthrenchinon eintretende Aldolcondensation. Die beim Erhitzen mit Phenylhydrazin beobachtete Bildung des 2-3-Diphenylenindols beweist wenig, da eine sehr hohe Temperatur erforderlich ist und das intermediäre Auftreten des Hydrazons nicht constatirt ist. *Th.*

Campher, Terpene.

Cyklische Verbindungen.

Fr. Heusler. Die Terpene[1]). — Es giebt kaum eine Thatsache, welche das unaufhaltsame Fortschreiten chemischer Forschung nach allen Richtungen hin mehr beweist, als das Erscheinen von Monographien. In der vorliegenden, ursprünglich für das neue Handwörterbuch der Chemie bestimmten und dem Begründer der Terpenchemie, O. Wallach, gewidmeten Schrift wird der Versuch einer wissenschaftlichen Systematik der Terpene gemacht. Es bedarf kaum eines Hinweises, dafs bei einem Gebiete, wie die Terpene, welches gegenwärtig in so rascher Entwickelung begriffen ist, der Gegenstand nicht erschöpfend behandelt sein kann, und dafs die aus dem gegenwärtigen Stande der Forschung entwickelten Anschauungen des Verfassers auf Grund neuerer Erfahrungen an manchen Stellen eine Aenderung werden erleiden müssen. Auch die Abgrenzung eines solchen Gebietes ist schwierig. Eine Schilderung der Terpene erweist sich als undurchführbar, wenn nicht auch die verwandten, sauerstoffhaltigen Verbindungen, die Campher u. a., mit in den Bereich der Besprechung gezogen werden. Andererseits sind die Derivate des gewöhnlichen Camphers so zahlreich, dafs Verfasser aus Zweckmäfsigkeitsgründen nicht alle, sondern nur diejenigen aufgenommen hat, die sich durch ihre besonders engen Beziehungen zu den Terpenen dazu empfehlen. Abgesehen hiervon ist jedoch für alle übrigen Terpenabkömmlinge die möglichste Vollständigkeit angestrebt worden. Bleiben die soeben berührten Punkte aufser Betracht, so wird die interessante und sorgfältige Arbeit

[1]) Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1896, 183 S., gr. 8.

des Verfassers allen Chemikern in vielfacher Beziehung von Nutzen sein, welche sich wissenschaftlich oder praktisch mit der Bearbeitung der Terpene und der Campher beschäftigen. Die folgende kurze Zusammenstellung möge einen Ueberblick über den Inhalt des Werkes gewähren. Von den Hemiterpenen, C_5H_8, wird nur das Isopren etwas eingehender besprochen. Dann folgen die eigentlichen Terpene, $C_{10}H_{16}$; dieselben werden in zwei Gruppen getheilt, je nachdem sie eine oder zwei Aethylenbindungen enthalten. Die letzteren, die Limonengruppe, werden als wahre Dihydrocymole aufgefafst, während die anderen, Pinen, Campher und Fenchen, complicirtere Ringsysteme darstellen. Daran reihen sich noch die Reductionsproducte der Terpene, die Kohlenwasserstoffe $C_{10}N_{18}$ und $C_{10}H_{20}$. Weiter werden die verwandten sauerstoffhaltigen Substanzen, Campher, die Alkohole und die zahlreichen Terpenketone und darauf die Terpenbasen besprochen. In einem Anhange werden die Glieder der Terpengruppe mit offener Kohlenstoffkette, zu welchen das wichtige Geraniol, das Citral, Citronellal u. a. gehören, abgehandelt. Den Schlufs bilden die Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, und die Polyterpene, $(C_5H_8)_x$. Die einschlägige Literatur wird in ausführlichen Uebersichten mitgetheilt. Endlich ist dem Werke noch eine tabellarische Uebersicht über die ätherischen Oele, ihre Bestandtheile, soweit sie bisher bekannt geworden sind, und ihre Eigenschaften angefügt. *Kp.*

A. Ladenburg u. W. Hertz [1]) unterzogen die verschiedenen in der Literatur enthaltenen Angaben über die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung einer kritischen Durchsicht. Nach dieser Kritik, die durch Nachprüfung anderer und das Ergebnifs eigener Versuche gestützt wird, kennen wir bisher kein einwandfreies Beispiel einer synthetisch erhaltenen cyklischen Verbindung, die eine Kohlenstoffbrücke enthielte, ähnlich wie man sie jetzt allgemein im Campher und in verschiedenen Alkaloiden annimmt. *Dd.*

H. Erdmann und E. Erdmann. Ueber Darstellung und Eigenschaften des reinen Rhodinols, $C_{10}H_{17}OH$ [2]). — Das zuerst von H. Erdmann und P. Huth [3]) dargestellte *Rhodinoldiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2N.CO.OC_{10}H_{17}$, das in ganz reinem Zustande bei 82,2° schmilzt, zerfällt beim Verseifen mit alkoholischem Kali unter Kohlensäureabspaltung in Diphenylamin und Rhodinol, das sich jedoch von dem ihm beigemengten Diphenylamin nicht vollständig

[1]) Ber. **30**, 3043—3045. — [2]) J. pr. Chem. [2] **56**, 1—5. — [3]) JB. f. 1896, S. 1500.

trennen läfst. Dagegen läfst sich chemisch reines Rhodinol durch Zersetzen des rhodinolphtalsauren Silbers mit Kochsalzlösung erhalten. Das zunächst entstehende rhodinolphtalsaure Natrium wird mit Alkali gespalten und das zurückgebildete *Rhodinol* mit Wasserdampf übergetrieben. Dasselbe siedet unter 16 mm Druck zwischen 110,5° und 111,0°, die Zusammensetzung stimmte auf die Formel $C_{10}H_{18}O$. Das benutzte rhodinolphtalsaure Silber stammte aus citronellolhaltigem Handelsgeraniol. Reines Rhodinol ist eine sehr angenehm nach Rosen riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,8812 bei 16,4°. Es löst wasserfreies Chlorlithium und Chlorcalcium leicht in der Wärme zu Verbindungen, in denen das Rhodinol wahrscheinlich die Rolle des Krystallwassers übernimmt. Die Rhodinol-Chlorcalciumverbindung [1]) krystallisirt beim Stehenlassen, sie wird durch Wasser wieder in ihre Componenten zerlegt, unter Bildung organischer Chlorverbindungen, welche aus dem Rhodinol durch Addition von Salzsäure entstehen und ihm einen sehr unangenehmen, faden Nebengeruch ertheilen. Concentrirte Schwefelsäure wird beim Eintropfen in eine alkoholische Rhodinollösung intensiv orangegelb gefärbt. Dann tritt an der Grenzzone beider Flüssigkeiten eine rothviolette Färbung auf, die beim Mischen verschwindet. Da diese Farbenreaction bei Anwesenheit der kleinsten Mengen Rhodinol ausführbar ist, so läfst sie sich zur vorläufigen Erkennung des Rhodinols in ätherischen Oelen und künstlichen Parfüms verwenden. Der genaue Nachweis des Vorhandenseins des Rhodinols ist jedoch stets durch Darstellung seines charakteristischen Urethans zu führen. *Se.*

H. Erdmann und P. Huth. Ueber einige charakteristische Derivate des Rhodinols, $C_{10}H_{17}OH$ [2]). — Das zur Darstellung des *Rhodinoldiphenylurethans* [3]) erforderliche Diphenylcarbaminchlorid kann auf zweierlei Weise gewonnen werden. In eine Lösung von Diphenylamin in Chloroform wird Chlorkohlenoxyd im Ueberschusse eingeleitet, das salzsaure Diphenylamin abgesaugt, aus dem Filtrat das Chloroform gröfstentheils abdestillirt und aus dem Rückstande das Diphenylcarbaminchlorid durch Krystallisation gewonnen. Nach dem zweiten Verfahren entsteht diese Verbindung fast quantitativ, wenn die Lösung von Diphenylamin (250 g) in Chloroform (700 ccm) mit wasserfreiem Pyridin (120 ccm) versetzt und in die auf 0° abgekühlte Mischung Phosgen (147 g) eingeleitet wird. Aus dem nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinter-

[1]) JB. f. 1871, S. 804 (O. Jacobsen). — [2]) J. pr. Chem. [2] 56, 6—27. — [3]) JB. f. 1896, S. 1500 (Erdmann und Huth).

bleibenden Rückstande wird das Diphenylcarbaminchlorid (Schmelzp. 84°) durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist in reinem Zustande gewonnen. Das *Rhodinoldiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2NCO.OC_{10}H_{17}$, bildet sich beim Erhitzen von reinem Rhodinol oder citronellolhaltigem Rhodinol mit Diphenylcarbaminchlorid und Pyridin im siedenden Wasserbade. Das Reactionsproduct wird mit Wasserdampf destillirt, das zurückbleibende Urethan aus Methylalkohol oder Aethylalkohol umkrystallisirt. Das reine Rhodinoldiphenylurethan krystallisirt in langen, glänzenden, anscheinend sechsseitigen Säulen oder in weifsen, ziemlich derben, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 82,2°, es ist in Wasser unlöslich, in eiskaltem Weingeist sehr schwer löslich, in den anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Ueberschüssiges Brom führt es, unter Zwischenbildung eines *Dekabromrhodinoldiphenylurethans*, in *Hexabromdiphenylamin*[1]) vom Schmelzp. 218° über. Durch Einwirkung anderer Carbaminchloride auf Rhodinol lassen sich dem Rhodinoldiphenylurethan ähnliche Urethanderivate auffallender Weise nicht darstellen. Nur aus β-Dinaphtylcarbaminchlorid, $(C_{10}H_7)_2N.COCl$ (aus β-Dinaphtylamin, Chloroform und Phosgen in Krystallen vom Schmelzp. 151° erhältlich), überschüssigem Rhodinol und Pyridin läfst sich durch fünfstündiges Erhitzen im Wasserbade *Rhodinoldinaphtylurethan*, $(C_{10}H_7)_2NCO.C_{10}H_{17}O$ (vom Schmelzp. 105 bis 107°) erhalten[2]). — Das Diphenylcarbaminchlorid ist ein eigentliches Sonderreagens zur Charakterisirung des Rhodinols, da *Linalool*, *Terpineol* und *Amylenhydrat* mit ihm kein Urethan bilden. Aus *Citronellol*, *Diphenylcarbaminchlorid* und *Pyridin* läfst sich jedoch ein nichtflüchtiges *Oel* von der Formel $C_{25}H_{27}NO_2$ gewinnen. Bei Gegenwart des indifferenten Pyridins lassen sich die einfachen Säureester des Rhodinols, die bisher zum Theil gar nicht erhalten werden konnten, leicht gewinnen. So entsteht *Rhodinolbenzoylester* beim Eintropfen von Benzoylchlorid in eine gekühlte Mischung von Rhodinol und Pyridin als ein farbloses Oel, das unter 12 mm Druck bei 194 bis 195° destillirt. Zur Darstellung der *Rhodinolphtalsäure*, $C_{10}H_{17}O.CO.C_6H_4.COOH$, wird Rhodinol (10 ccm) mit feingepulvertem Phtalsäureanhydrid (8,6 g) unter Umschütteln so lange im Wasserbade erhitzt, bis klare Lösung eingetreten ist. Längeres Erhitzen, sowie die Verarbeitung gröfserer Mengen Rhodinol ist zu vermeiden. Das Reactionsproduct wird

[1]) JB. f. 1875, S. 683. — [2]) Die Verfasser beschreiben auch die Darstellung folgender noch nicht bekannter Verbindungen: *p-Ditolylcarbaminchlorid*, $(CH_3.C_6H_4)_2NCOCl$, vom Schmelzp. 103°, und *Phenylbenzylcarbaminchlorid*, $C_6H_5CH_2(C_6H_5)N.COCl$.

durch kurze Behandlung mit Wasserdampf von unverändertem Rhodinol befreit, die zurückbleibende Estersäure mit heifsem Wasser gewaschen und durch Umwandlung in ihr Natronsalz und Ausäthern von den geringen Mengen neutralem Ester, den sie enthält, befreit. Das Natronsalz wird mit Schwefelsäure zersetzt, die ölige Rhodinolphtalsäure mit etwas Aether aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt die reine Rhodinolphtalsäure als ein farbloses, dickflüssiges, geruchloses, auch in heifsem Wasser fast ganz unlösliches Oel von scharfem, bitterem Geschmack. Von den üblichen organischen Lösungsmitteln wird die Säure leicht aufgenommen. Die Rhodinolphtalsäure röthet Lackmus und zersetzt Carbonate unter Aufbrausen. *Rhodinolphtalsaures Silber*, $C_{18}H_{21}O_4Ag$, fällt auf Zusatz von Normalsilbernitratlösung zu der mit Weingeist verdünnten Lösung von Rhodinolphtalsäure in Ammoniak als zunächst weicher, bald zu einem Krystallbrei erstarrender Niederschlag aus. Die Krystalle werden mit Weingeist gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Zur Reinigung wird das Silbersalz in warmem Benzol gelöst und zu dem Filtrate lauwarmer Methylalkohol gesetzt. Der entstehende Krystallbrei wird abgesaugt und getrocknet. Das rhodinolphtalsaure Silber krystallisirt in weifsen, bei 133° schmelzenden, nicht sehr lichtempfindlichen Prismen. — *Rhodinolphtalsäure-Methylester*, $C_{10}H_{17}O.CO.C_6H_4.COO.CH_3$, bildet sich sofort beim Eingiefsen von Jodmethyl in eine Lösung von rhodinolphtalsaurem Silber in Benzol. Der Ester addirt leicht Brom, das gebildete Tetrabromid spaltet leicht Bromwasserstoff ab. — *Rhodinolphtalsäure-Aethylester*, $C_{10}H_{17}O.CO.C_6H_4.COOC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf in absolutem Alkohol vertheiltes rhodinolphtalsaures Silber. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt der Aethylester als ein schwach gelbes Oel von honigartigem Geruche, das sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren läfst, sondern sich hierbei unter Bildung von Phtalsäure zersetzt. — *Rhodinolphtalsäure-Benzylester*, $C_{10}H_{17}O.CO.C_6H_4.COOCH_2C_6H_5$, läfst sich durch kurzes Erwärmen einer Mischung von Benzylchlorid mit einer Lösung von rhodinolphtalsaurem Silber in Benzol erhalten. Aus dem Filtrate werden Benzol und unverändertes Benzylchlorid mittelst Wasserdampfes abgetrieben, der zurückbleibende Ester wird mit verdünnter Potaschelösung gewaschen und dann mit Aether aufgenommen. Der nach dem Entfernen des Aethers hinterbleibende Benzylester ist ein fast farbloses Oel, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit stark orangegelber Farbe auflöst, beim

Erhitzen mit Anilin auf 140 bis 150° *Phtalanil*[1]) liefert und 4 Atome Brom addirt. *Se.*

H. Erdmann und P. Huth. Ueber Vorkommen und Nachweis des Rhodinols, $C_{10}H_{17}OH$, in ätherischen Oelen[2]). — Zum Nachweise des *Rhodinols* in ätherischen Oelen und Kunstproducten der Terpenindustrie empfiehlt es sich, 1 g der zu prüfenden Substanz mit 1,5 g Diphenylcarbaminchlorid und 1,35 g Pyridin zwei Stunden lang im siedenden Wasserbade zu erhitzen, das Reactionsproduct mit Wasserdampf abzublasen, den beim Erkalten erstarrenden Rückstand abzufiltriren, aus Alkohol umzukrystallisiren, das so gewonnene Rhodinoldiphenylurethan zu trocknen und zu wiegen. Es lassen sich so 10 Proc. Rhodinol im *Linalool* leicht erkennen, schwieriger ist der Nachweis von so wenig Rhodinol im *Citronellol*, da zunächst anscheinend eine niedrig schmelzende Molekularverbindung von Rhodinoldiphenylurethan mit Citronelloldiphenylurethan entsteht, aus der sich erstere Verbindung nur durch häufiges Umkrystallisiren in reinem Zustande gewinnen läfst. Richtig schmelzendes *Rhodinoldiphenylurethan* konnte (unter Anwendung von 5 ccm Oel, 6,5 g Diphenylcarbaminchlorid und 3,5 ccm Pyridin) aus folgenden natürlichen ätherischen Oelen gewonnen werden: türkisches und deutsches Rosenöl, französisches und syrisches Geraniumöl, Réunion-Geraniumöl, Gingergrasöl, Citronellöl, türkisches Palmarosaöl, Neroliöl bigarade und portugiesisches Neroliöl. Das aus Rosenöl, insbesondere aus dem Rosenöl von Grasse gewonnene Rohurethan schmilzt auffallend niedrig (bei 40 bis 42°). Möglicher Weise sind daher im Rosenöl aufser Rhodinol und Citronellol noch geringe, aber wechselnde Mengen eines dritten Alkohols, der ebenfalls ein krystallisirtes Diphenylurethan zu bilden vermag, enthalten. — Das Rhodinol aus Réunionöl ist stärker mit Citronellol verunreinigt, wie das aus französischem Geraniumöl. — Die Rhodinolsorten des Handels enthalten nicht unbedeutende Antheile verschiedenartiger Beimengungen, welche auf ihren Geruch von aufserordentlich grofsem Einflusse sind. Das Geraniol von Schimmel u. Co. enthält ein stark chlorhaltiges Oel, das ihm einen eigenthümlich faden Geruch verleiht. Auch das Handelsrhodinol der Société chimique des Usines du Rhône enthält aufser Rhodinol eine ziemlich grofse Menge einer Beimengung, welche ihm eine gröfsere Haltbarkeit, ein niedrigeres specifisches Gewicht und einen etwas süfseren Geruch verleiht. Aus einem flüssigen Nebenproduct, das bei

[1]) JB. f. 1880, S. 724. — [2]) J. pr. Chem. [2] **56**, 27—42.

Verarbeitung von etwa 1 kg Handelsrhodinol auf Rhodinolurethan erhalten worden war, konnte Citronellol, $C_{10}H_{19}.OH$, als ein schwach süfslich riechendes Oel vom Siedep. 124 bis 127° (27 mm Druck) erhalten werden. Dieses Citronellol war mit dem nach Dodge [1]) durch Reduction von Citronellaldehyd gewonnenen *Citronellolalkohol* identisch. Das Citronellol verhält sich gegen Phtalanhydrid ebenso, wie das Rhodinol. Die *Citronellolphtalsäure*, $C_{10}H_{19}O.COC_6H_4COOH$, bildet sich analog der Rhodinolphtalsäure, sie ist jedoch beständiger wie diese, ihr Silbersalz schmilzt niedriger wie das rhodinolphtalsaure Silber, ihr Benzylester addirt nur 2 Atome Brom. *Citronellolphtalsaures Silber*, $C_{10}H_{19}O.COC_6H_4COOAg$, kann durch Fällen seiner Lösung in Benzol mittelst Methylalkohol in Prismen vom Schmelzp. 120 bis 124° gewonnen werden. *Citronellolphtalsäure-Methylester*, $C_{10}H_{19}O.COC_6H_4COOCH_3$, ist ein dicker, farbloser Syrup, aus dem sich beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° *Phtalamid* bildet. *Citronelloldiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2N.COOC_{10}H_{19}$, entsteht beim zweistündigen Erhitzen von 1 g Citronellol, 1,5 g Diphenylcarbaminchlorid und 1,35 g Pyridin im siedenden Wasserbade als ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges, in Wasser unlösliches Oel. *Se.*

H. Erdmann. Bemerkungen zu vorstehenden Abhandlungen [2]). — Aus diesen „Bemerkungen" ist hervorzuheben, dafs dem von Tiemann und Schmidt [3]) zuerst im bulgarischen Rosenöl aufgefundenen *Citronellol*, dem ständigen Begleiter des *Rhodinols*, die Qualität eines Parfüms nicht zukommt. Das Citronellol schützt das Rhodinol im Rosenöl und in dem Handelsrhodinol vor zu rascher Verharzung. Erdmann schlägt vor, den von Poleck und Eckart zuerst in dem Rosenöl nachgewiesenen Alkohol $C_{10}H_{17}OH$, der diesem Oele seinen charakteristischen Geruch verleiht, in Zukunft allgemein als *Rhodinol* zu bezeichnen. *Se.*

J. Bertram und E. Gildemeister. Die Bestandtheile des Rosenöls und verwandter ätherischer Oele [4]). — Der Inhalt dieser Mittheilung besteht in einer Berichtigung einzelner Angaben, welche in den Abhandlungen von Erdmann und Huth [5]) über das Rhodinol und seine Abkömmlinge enthalten sind. Aus der von A. Jacobsen [6]) entdeckten Chlorcalciumverbindung des Rhodinols läfst sich nach Bertram und Gildemeister ein *Geraniol*

---

[1]) JB. f. 1889, S. 2127; f. 1890, S. 2211 f. — [2]) J. pr. Chem. [2] **56**, 44—47. — [3]) JB. f. 1896, S. 1492. — [4]) J. pr. Chem. [2] **56**, 506—514. — [5]) Dieser JB., S. 2226—2230. — [6]) JB. f. 1871, S. 804.

(*Rhodinol* von Erdmann und Huth) abscheiden, welches keine Spur Chlor enthält. Das reine *Geraniol* [*Rhodinol*][1]) siedet unter 18 mm Druck bei 121°. Das „*Geraniol*“ der Firma Schimmel u. Co. ist, im Gegensatze zu den Angaben von Erdmann und Huth, vollständig chlorfrei; auch enthält das Handelsgeraniol kein Citronellol. Den Vorschlag Erdmann's, den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ in Zukunft nicht mehr *Geraniol*, sondern *Rhodinol* zu nennen, halten Bertram und Gildemeister nicht für zweckmäfsig, sie wollen vielmehr die Bezeichnung *Geraniol* für diesen Alkohol beibehalten wissen. *Se.*

Th. Poleck. Zur Rhodinolfrage[2]). — Der Verfasser giebt eine geschichtliche Darstellung der Arbeiten, welche sich auf die Gewinnung des *Rhodinols*[3]) aus Rosenöl beziehen, und verwahrt sich dagegen, dafs der von ihm und Eckart für den Hauptbestandtheil des Rosenöls gewählte Name „*Rhodinol*“ durch „*Geraniol*“ ersetzt werde[4]). *Se.*

Heine u. Co. in Leipzig. Verfahren zur Darstellung eines neuen Terpenalkohols, Reuniol genannt, aus Réunion-Geraniumöl. D. R.-P. Nr. 93 538[5]). — Das aus Réunion-Geraniumöl und Camphersäureanhydrid bei 140° erhaltene Reactionsproduct wird mit Wasserdampf behandelt. Hierbei hinterbleibt der schwer flüchtige Camphersäureester eines (neuen?) Terpenalkohols, aus dem durch Verseifen und Rectificiren mit Wasserdampf das Reuniol selbst gewonnen wird. Der Siedepunkt des Reuniols ist 226°, es bildet, im Gegensatze zum Rhodinol und Geraniol[6]), mit Chlorcalcium keine krystallinische Verbindung. *Se.*

L. F. Kebler. Essigsäureanhydrid in der Oelanalyse und Modification der Methode der Mentholbestimmung in Pfefferminzöl[7]). — Das Gesammtmenthol wird mit Essigsäureanhydrid acetylirt und die Verseifungszahl des Productes bestimmt, andererseits wird durch Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl das als Ester vorhandene Menthol eruirt. Pfefferminzöl soll bei 15° die Dichte 0,9065 bis 0,9147 zeigen, zwischen 200 und 230° kochen, 3 bis 16 Proc. Menthol verestert und 30 bis 80 Proc. frei enthalten. *Bl.*

---

[1]) Bertram und Gildemeister bezeichnen den von Erdmann und Huth *Rhodinol* genannten Alkohol $C_{10}H_{17}.OH$ stets als *Geraniol*. — [2]) J. pr. Chem. [2] **56**, 515—519. — [3]) JB. f. 1863, S. 546, 548 (Geraniol); f. 1890, S. 2211 (Geraniol), 2213 f.; Ber. **23**, 3554; Arch. Pharm. **229**, 355, 369; Compt. rend. **117**, 1092; J. pr. Chem. [2] **48**, 293; **49**, 185; **50**, 472; **53**, 42. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Patentbl. **18**, 574. — [6]) Reuniol und Rhodinol sind nach Erdmann identisch, vgl. diesen JB., S. 2229. — [7]) Amer. J. Pharm. **69**, 189—195; Ref.: Amer. Chem. Soc. J. **19** 87.

H. Erdmann. Notiz über die Darstellung des Mentholcarbonats [1]). — Menthol (30 g) wird in Chloroform gelöst, mit Pyridin (25 ccm) versetzt und dem gekühlten Gemische eine Lösung von Phosgen (10 g) in Chloroform langsam zugesetzt. Nach eintägigem Stehen wird das Product mittelst Wasserdampfes vom Pyridin und von etwas unverändertem Menthol befreit und das zurückbleibende *Mentholcarbonat* [2]) durch Waschen mit heifsem Wasser und Umkrystallisiren aus viel heifsem Alkohol gereinigt. Es bildet dann lange, weifse, bei 105° schmelzende Prismen. *Se.*

S. Tolloczko. Zur Structur der Terpene und verwandter Verbindungen (Abhandl. IV). XI. Ueber Oxydation des Menthomenthens [3]). — Die vom Verfasser bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Menthol (Ber. 27, 1636) neben einer niedrig siedenden erhaltene Fraction vom Siedep. 210° bis 300° wird genauer beschrieben. Sie zerfällt beim Destilliren in zwei Fractionen vom Siedep. 184 bis 187° und bis 270°. Erstere besteht aus einem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{36}$, der bei 190 bis 191° siedet, bei 20° die Dichte 0,8814 und einen Refractionscoëfficienten (bei 22°) = 1,4841 besitzt. Er ist geruchlos und optisch inactiv, entwickelt bei der Einwirkung von Brom Bromwasserstoff und wird nur schwer von Kaliumpermanganat angegriffen. Als der Verfasser die beim Menthol studirte Einwirkung von Schwefelsäure auf das Borneol übertrug, erhielt er: 1. Sulfoisocymolsäure, 2. bei 162 bis 168° siedende, Brom nicht entfärbende Producte; 3. eine höher siedende, selbst im Vacuum schwer destillirbare Flüssigkeit. *Br.*

N. M. Kizner. Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf l-Brommenthylamin in Gegenwart von Alkali [4]). — Wird das durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Alkali auf l-Brommenthylamin erhaltene Reactionsproduct angesäuert und mit Wasserdampf behandelt, so bleibt im Rückstande das schon früher vom Verfasser aus Silberoxyd und Brommenthylamin erhaltene Menthylhydrazon; im Destillat fanden sich vor: 1. Menthen, 2. ein Körper, welcher beim Acetyliren einen Ester liefert: letzterer siedet bei 215 bis 227°, hat ein spec. Gew. = 0,8999 (20°) und zeigt eine Drehung $[\alpha]_D = -50{,}26°$; verseift man ihn, so erhält man nach Vorbehandeln mit metallischem Natrium rechtsdrehendes Menthen vom Siedep. 165 bis 172°, und als Hauptproduct eine bei 200 bis 210° siedende Substanz vom spec. Gew. 0,8597 (20°),

[1]) J. pr. Chem. [2] 56, 43. — [2]) JB. f. 1886, S. 1669 (Arth). — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 39—63; Ref.: Chem. Centr. 69, I, 105. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 24—25; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 1069.

deren Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -27{,}56^0$; Verfasser faſst sie als Terpan-(4)-ol auf. Nebenbei entsteht noch Menthol. Es scheinen also bei dieser Reaction dieselben Körper zu entstehen, wie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Menthylamin. *Br.*

E. Beckmann. Untersuchungen in der Campherreihe [VI. Abhandlung][1]). — *Menthol und Reduction des Menthons.* Verfasser giebt eine Uebersicht über die Zahl der möglichen stereoisomeren Menthole, von denen bei der Reduction des Menthons alle acht entstehen können, und berichtet dann: 1. *Ueber Eigenschaften und einige Derivate des natürlichen l-Menthols.* Menthol, Schmelzp. 43°, Siedep. 211 bis 213°, $[\alpha]_D = -49{,}3^0$, in 20 proc. alkoholischer Lösung, $[\alpha]_D = -50{,}7^0$ in 10 proc. Lösung, giebt beim Erhitzen mit molekularen Mengen Natrium auf 200° in Wasserstoffatmosphäre das an der Luft leicht veränderliche Mentholnatrium. Der Benzoylester, erhalten durch Erhitzen von Menthol mit Benzoësäure auf 200°, oder mit Benzoësäureanhydrid auf 160 bis 170°, schmilzt bei 54,5°. $[\alpha]_D = -90{,}72^0$ in 20 proc. alkoholischer Lösung. Der Stearinester, dargestellt durch Erhitzen von Menthol mit Stearinsäureanhydrid, schmilzt bei 39°. Das Stearinsäureanhydrid wurde durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf in Benzol suspendirtes stearinsaures Natrium erhalten. 2. *Ueber die Trennung von Menthol und Menthon.* Das Menthon läſst sich durch Oximiren und Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure entfernen, in gleicher Weise auch aus ätherischen Oelen ausziehen. 3. *Ueber Verfahren zur Reduction.* a) Bei Gegenwart von Alkohol geben sowohl l- wie r-Menthon durch metallisches Natrium in Siedehitze reducirt ein linksdrehendes Mentholgemisch — $[\alpha]_D = -24{,}5$ bis $-27{,}1^0$ —, welches aus natürlichem l-Menthol und dessen Isomeren besteht. b) Bei Abwesenheit von Alkohol, bezw. von Lösungsmitteln, welche mit Natrium nascirenden Wasserstoff liefern, entsteht neben den verschiedenen Mentholen ca. 2 Proc. Menthonpinakon, $C_{20}H_{38}O_2$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in rechteckigen Tafeln, welche bei 94° schmelzen; $\alpha_D = -48^0$ bei 20° in 5 proc. alkoholischer Lösung. Aus dem in verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Mentholgemisch wurde durch Ueberführen in den Benzoësäureester das natürliche l-Menthol — Schmelzp. 43° — und das schwach rechtsdrehende Isomenthol — Schmelzp. 78 bis 81°, $[\alpha]_D = +2{,}03^0$ — gewonnen. Letzteres giebt mit Chromsäuregemisch ein r-Menthon, dessen Drehung — $[\alpha]_D = +30{,}2$ bis $35{,}1^0$ — stärker ist wie die des durch Ein-

[1]) J. pr. Chem. **55**, 14—31.

wirkung von Schwefelsäure erhaltenen r-Menthons, während es sich bei der Behandlung mit Hydroxylamin wie dieses verhält. Weitere Versuche sollen entscheiden, ob in dem Isomenthol eine einheitliche Substanz vorliegt oder ob eine weitere Trennung in Isomere möglich ist. *Kl.*

K. Slavinsky. Einwirkung von Chinolin auf Menthylchlorid [1]). — Bei der Einwirkung von alkoholischem Aetzkali auf Menthylchlorid bleibt ein Drittel der Substanz unverändert. Das gebildete Menthen, $[\alpha]_D = +53{,}52^0$, siedet bei 167 bis 168°; das rückständige Chlorid, $[\alpha]_D = +51{,}57$, bei 91 bis 93° unter 13,5 mm Druck, während das angewandte Menthylchlorid bei 87 bis 90° siedete. Bei der Einwirkung von Chinolin verliert das durch Aetzkali nicht angegriffene Chlorid leicht Chlorwasserstoff und giebt einen unter 754 mm Druck bei 167 bis 168,5° siedenden Kohlenwasserstoff, dessen specifische Drehung $= +35{,}24$ ist. Dieses zeigt, dafs das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthol entstehende Product ein Gemenge von wenigstens zwei isomeren Chloriden ist, von denen das durch Alkali nicht zersetzbare ein secundäres, da das Molekül des tertiären kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. *Kl.*

O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele [38. Abhandlung] [2]). — *Ueberführung von Menthon in Verbindungen der Citronellalreihe.* Verfasser hat die Arbeit unternommen, um die Constitution der von ihm [3]) aus Menthonoxim dargestellten Verbindungen, welche grofse Aehnlichkeit mit den Derivaten des Citronellals [4]) zeigen, festzustellen. Menthonensäure (Decylensäure), $C_7H_{17}CO_2H$, aus Menthonitril wurde erhalten durch Erhitzen des Nitrils mit alkoholischem Kali auf 120° und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Siedep. 257 bis 261°, spec. Gew. = 0,918 und $n_D = 1{,}45109$ bei 20°. Zur Feststellung der Lage der Aethylenbindung wurde die Säure mit Permanganat zu einer Dioxysäure und diese weiter mit Chromsäure oxydirt [5]). Die erhaltene zweibasische Säure $C_7H_{12}O_4$ schmilzt bei 81 bis 84° und ist sehr wahrscheinlich β-Adipinsäure. Wie früher dargelegt [6]), kann bei der Aufspaltung des Menthonringes die Sprengung zwischen C_2 und C_3 oder zwischen C_3 und C_4 erfolgen. In ersterem Falle müfste Isopropylbernsteinsäure, in letzterem β-Methyladipinsäure entstehen. Die Ringsprengung ist also zwischen C_3 und C_4

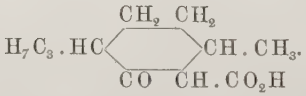
[1]) Bull. soc. chim. **18**, 722 (Ref.). — [2]) Ann. Chem. **296**, 120—133. — [3]) Daselbst: **278**, 302. — [4]) Daselbst, S. 321. — [5]) Ber. **29**, 908. — [6]) Ann. Chem. **278**, 320.

erfolgt, damit auch bewiesen, dafs die Constitution der Menthonensäure und ihrer Abkömmlinge dieselbe ist, welche von Tiemann und Schmidt für Citronellasäure und deren Derivate angenommen wurde[1]). Die beiden Nitrile des Menthons und des Citronellals, sowie die daraus dargestellten Verbindungen zeigen in ihrem Verhalten zwar eine aufserordentliche Aehnlichkeit, jedoch keine vollständige Uebereinstimmung. Bei den Nitrilen könnten die nicht sehr bedeutenden Unterschiede durch geringe Verunreinigungen bedingt sein, deshalb wurden dieselben in die gut krystallisirenden Säureamide übergeführt und zwar durch Kochen mit concentrirter Lösung von Natriumäthylat. Beide zeigen denselben Siedep. — 165 bis 167° bei 12 mm Druck —, dagegen Menthonsäureamid den Schmelzp. 104 bis 105°, $\alpha_D = +0°25{,}6'$, Citronellasäureamid den Schmelzp. 82 bis 83°, $\alpha_D = +0°24{,}8'$. Die aus den beiden Säuren durch Erhitzen ihrer Ammoniaksalze dargestellten Amide zeigen dieselben Eigenschaften, wie die aus den Nitrilen gewonnenen. Das Verhalten beider Säuren läfst nun trotz dieses Unterschiedes auf gleiche Structur schliefsen, die Unterschiede könnten dadurch bedingt sein, dafs die Stelle der Aethylenbindung in Menthonen- und Citronellasäure doch verschieden ist und dafs bei der einen Säure im Augenblicke der Oxydation eine Bindungsverschiebung eintritt. Decylsäure aus Menthonoxim, $C_{10}H_{20}O_2$, dargestellt durch Erwärmen von 10 g Menthonoxim mit 10 g Kalihydrat und 2 ccm Wasser auf 220 bis 230°, ist gesättigt, siedet bei 249 bis 251°, $\vartheta = 0{,}905$, $n_D = 1{,}4373$. Neben derselben scheint bei der Reaction noch eine Oxydecylsäure zu entstehen. Das Decylsäureamid ist dem Menthonsäureamid sehr ähnlich und unterscheidet sich von ihm hauptsächlich dadurch, dafs seine Lösung verdünnte Permanganatlösung nicht entfärbt. Die Constitution der Säure dürfte durch die Formel $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)CH_2.CO_2H$ auszudrücken sein. *Menthocitronellol und Menthoxyhydrocitronellol.* Das Menthocitronellol, gewonnen durch Umsetzung von Menthoxylamin mit salpetriger Säure[2]), mufs dieselbe Zusammensetzung haben, welche Tiemann dem natürlichen Citronellol zuschreibt, nämlich $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2CH_2OH$, vorausgesetzt, dafs bei der Reaction keine Bindungsverschiebung eingetreten. Das aus dem Oxyhydromenthonylamin gewonnene Glycol, $(CH_3)C(OH).CH_2.CH_2.CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH$, welches als ein Oxyhydrocitronellol bezeichnet werden darf, ist ein zähflüssiges Oel, welches bei 19 mm Druck

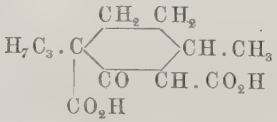
[1]) JB. f. 1896, S. 1492. — [2]) Ann. Chem. 278, 316.

zwischen 153 bis 156° siedet, sich gegen Permanganat gesättigt verhält und beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Menthocitronellol übergeht. Menthocitronellal, $C_9H_{17}COH$, dargestellt durch Oxydation des Menthocitronellols mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung, ist mit Wasserdampf flüchtig, siedet bei gewöhnlichem Druck um 200°, bei 16 mm Druck zwischen 86 und 88°, $\vartheta = 0{,}8455$, $n_D = 1{,}43903$ bei 20°. Mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin condensirt, entsteht eine bei 214 bis 215° schmelzende Verbindung; das Semicarbazon schmilzt bei 89°, ist optisch inactiv und dem aus natürlichem Citronellal dargestellten sehr ähnlich. Es bleibt noch ungewifs, ob das künstliche und das natürliche Citronellal in jeder Hinsicht identisch sind. *Kl.*

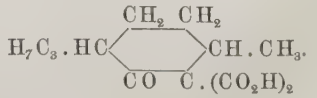
G. Oddo. Untersuchungen über das Menthon. I. Ueber Menthonmono- und -dicarbonsäure [1]). — Bei der Einwirkung von 1 Atom Natrium auf 1 Mol. Menthon in absolutem Aether tritt zuerst eine heftige Reaction auf, jedoch wird selbst bei längerem Kochen das Natrium erst ganz verbraucht, wenn noch $^1/_5$ Mol. Menthon hinzugefügt wird. Wird das Product bei niederer Temperatur mit Kohlensäure behandelt, so erhält man neben der Menthondicarbonsäure Brühl's [2]) eine bisher nicht bekannte Menthonmonocarbonsäure, $C_{10}H_{17}O.CO_2H$. Dieselbe verhält sich wie die Acetessigsäure und hat ohne Zweifel die Constitution



Mit Eisenchlorid giebt sie die für β-Ketonsäuren charakteristische violette Färbung, reagirt mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, giebt einen in Alkali löslichen Ester und mit Natriumnitrit Isonitrosomenthon, ähnlich der Bildung des Isonitrosocamphers aus Camphocarbonsäure [3]). Auch mit Diazoniumverbindungen reagirt die Menthonmonocarbonsäure. Die Dicarbonsäure entspricht einer der Formeln



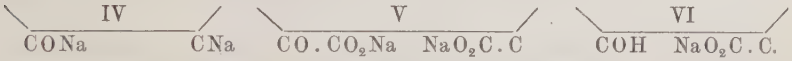
oder



[1]) Gazz. chim. ital. **27**, II, 97—116. — [2]) Chem. Soc. J. **41**, 50. — [3]) Gazz. chim. ital. **23**, I, 85.

Sie reagirt mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, dagegen nicht mit Eisenchlorid. Für die erstere Formel spricht, dafs die Säure mit Natriumnitrit eine weifse Verbindung giebt, welche, gleich dem Isonitrosoaceton, in Alkali mit gelber Farbe löslich ist und dafs ihr neutrales Natriumsalz mit 4 Mol. Diazobenzolchlorid reagirt. Die Menthonmonocarbonsäure kann nach Ansicht des Verfassers auf zwei Arten entstanden sein: erstens aus einer Mononatriumverbindung I über eine labile Form II und Uebergang in die stabile Form III,

zweitens aus einer Dinatriumverbindung IV, welche das Natriumsalz der Dicarbonsäure V bildet, woraus durch Einwirkung von Wasser unter Abspaltung von Kohlensäure die labile Form VI entsteht, welche wiederum in die stabile Form III übergeht,



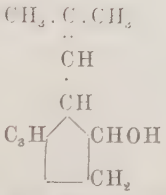
Experimenteller Theil. Das Product der Einwirkung von 8 g Natrium auf 61 g Menthon in Aetherlösung wird unter Kühlung mit Kohlensäure behandelt, die gelatinöse Masse mit 1 kg zerstofsenem Eis versetzt und nochmals ein starker Kohlensäurestrom eingeleitet, bis Alles gelöst ist. Die ätherische Lösung enthält neben unverändertem Menthon Menthol und wahrscheinlich Menthopinakon. Die wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure ein Gemenge der Menthonmono- und -dicarbonsäure ab, welches durch Ligroin, worin die Monocarbonsäure löslich ist, getrennt wird. Die Menthonmonocarbonsäure ist ein dickes, farb- und geruchloses Oel, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol, weniger in Benzol und noch weniger in Ligroin. Die Säure zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen auf ca. 100°. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Menthon zurückgebildet. Das durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die Monocarbonsäure erhaltene Isonitrosomenthon löst sich in Alkali mit der für die Isonitrosoverbindungen charakteristischen gelben Färbung und wird durch Zink in essigsaurer Lösung zu Menthonamin reducirt. Letzteres giebt ein aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirendes, bei 181 bis 183° schmelzendes Chlorhydrat, dessen Platindoppelsalz bei 175 bis 180° schmilzt unter Bildung von Platinsalmiak und Thymol. Verfasser findet, dafs die Menthondicarbonsäure bei 140 bis 141° schmilzt, während Brühl 128,5° fand. Mit 4 Mol. Diazo-

benzolchlorid giebt dieselbe eine Verbindung in rothen, bei 126 bis 128° schmelzenden Krystallen. *Kl.*

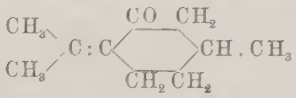
Ferd. Tiemann u. R. Schmidt. Ueber die künstliche Darstellung von Pulegon aus Citronellal[1]). — Die Verfasser hatten früher[2]) gefunden, dafs Citronellal sich durch Essigsäureanhydrid in einen dem Pulegol ganz ähnlichen, vorläufig Isopulegol genannten Körper und in das zugehörige Keton überführen läfst. Beide Verbindungen hatten fast gleichen Geruch, dieselben Volumgewichte, drehten polarisirtes Licht in gleichem Sinne und lieferten Derivate, wie Oxime, Semicarbazone, von nahezu denselben Schmelzpunkten. Durch Einwirkung von Permanganat oder Ameisensäure entstand dieselbe α-β-Methyladipinsäure resp. Methyl-1-cyklohexanon-5. Jedoch Verschiedenheiten folgender Art verbieten, das natürliche Pulegol mit Isopulegol zu identificiren. Isopulegol läfst sich auf dem angedeuteten Wege immer leicht rein erhalten, Pulegol dagegen nicht. Isopulegon wird leicht durch Oxydation aus Isopulegol erhalten, ist aber mittelst der Bisulfitverbindung nicht rein abzuscheiden, das aus Poleyöl erhaltene Pulegon gewinnt man auf diesem Wege leicht rein. Der Siedepunkt des Pulegol liegt bei 108 bis 110° (14 mm Druck), der des Isopulegols bei 91° (13 mm Druck); derjenige des Pulegons bei 99 bis 101° (14 mm Druck), der des Isokörpers bei 90° (12 mm Druck). Während Pulegon und Pulegol leicht zu Menthol zu reduciren sind, ist dies bei den Isokörpern noch nicht gelungen. Das normale Oxim des Pulegons schmilzt nach Wallach bei 118 bis 119° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig, dasjenige aus Isopulegon bildet jedoch vielmehr ein Gemisch von zweien, einem flüchtigen bei 120 bis 121° und einem nicht flüchtigen bei 134° schmelzenden Oxim. Das Wallach'sche Oxim ist jedoch mit dem niedrig schmelzenden nicht identisch, da ein Gemenge beider viel tiefer schmilzt. Ein um die Elemente des Wassers reicheres Oxim, wie es Beckmann und Pleifsner[3]) gefunden haben, konnte aus Isopulegon nicht erhalten werden. Auch die Semicarbazone der beiden Pulegone müssen trotz des gleichen Schmelzpunktes von 172 resp. 173° verschieden sein, da ein Gemenge beider ebenfalls viel niedriger schmilzt. Man mufs daher diese Körper als verschiedene chemische Individuen auffassen. Die Ueberführung des Isopulegons in Pulegon ist den Verfassern gelungen durch Schütteln mit einer 5 proc. Lösung Barythydrat 50 bis 60 Stunden lang oder durch Stehenlassen von Isopulegon (1 Thl.) mit 20 Thln. 5 proc.

[1]) Ber. 30, 22—32. — [2]) JB. f. 1896, S. 1492. — [3]) JB. f. 1891, S. 2243.

Barytlösung und 20 Thln. Alkohol während der gleichen Zeit. Das so vollständig umgewandelte Pulegon siedet jetzt bei 99 bis 103° und 15 mm Druck und liefert nun das Beckmann'sche, um 1 Mol. Wasser reichere Oxim vom Schmelzp. 147°, desgleichen wurde aus dem so umgewandelten Pulegon leicht die Bisulfitverbindung erhalten, die die Isoverbindung nicht liefert. — Zur Erklärung der vorliegenden Isomerie ziehen Verfasser die Möglichkeit heran, dafs Citronellal sich zunächst zu einem Fünfring, dem Isopulegol, zusammenzieht von der Formel:



dessen zugehöriges Keton, das Isopulegon, sich dann durch chemische Agentien unter Ringerweiterung in das Pulegon umlagert:



und daher dieselben Abbauproducte liefert wie Pulegon selbst. Analoga für diese Fünfringbildung sind mehrere bekannt, wie das Adipinketon von Wislicenus und Hentzschel und dessen Methylderivat (Methylcyklopentanon) vom Siedep. 142°. Das diesem isomere Cyklohexanon Baeyer's siedet bei 152°, was auch damit übereinstimmt, dafs Pulegon als Sechsring höher siedet als der Fünfring Isopulegon. Weitere Versuche in dieser Richtung sind im Gange. — Bei Gelegenheit obiger Untersuchungen wurde auch eine zweckmäfsige Darstellung des Isopulegols gefunden. Citronellal (150 g) wird mit Essigsäurehydrid (100 g) 20 Stunden lang bei 160 bis 180° digerirt. Man nimmt dann im Alkohol auf, macht alkalisch und treibt das Isopulegol mit Dampf über. Ausbeute 60 Proc. des Gewichtes an Citronellal. Die Verbindung wird mittelst Ueberführung in ihren sauren Phtalsäureester gereinigt. Der Alkohol ist nascirendem Wasserstoff gegenüber beständig. Siedep. 91° bei 12 mm. Polarisation $= -2°\,40'$. Das zugehörige Keton, das Isopulegon, wurde schliefslich auf folgendem Wege erhalten: Man oxydirt 100 g in Wasser emulsionirtes Isopulegol durch allmähliches Zusetzen einer heifsen Lösung von Kaliumbichromat (150 g), concentrirter Schwefelsäure (200 g) und Wasser (600 g) während 30 Minuten und treibt dann das Keton rasch ab. Zur

Reinigung stellt man daraus das Semicarbazon dar, das nach Umkrystallisiren aus Benzol in ätherischer Lösung mittelst 50 proc. Schwefelsäure zersetzt wird. Den Aetherrückstand treibt man dann mit Dampf über. Das Isopulegon siedet bei 90° und 12 mm Druck. Drehung $= +10° 15'$. Es liefert, wie schon erwähnt, zwei Oxime, keine Bisulfitverbindung und läfst sich wohl zu Isopulegol, nicht aber zu Menthol reduciren. *Ldt.*

Ferd. Tiemann und R. Schmidt. Ueber d- und l-Configurationen in der Citronellalreihe[1]). — Das natürlich vorkommende Citronellal ist ein reines Glied der d-Reihe. Es läfst sich durch Reduction zu d-Citronellol und dieses durch Oxydation wieder in d-Citronellal und d-Citronellsäure überführen. Das *Semicarbazon* des d-Citronellals schmilzt bei 82,5°. Die *d-Citronellsäure* siedet unter 12 mm Druck bei 141 bis 143°. Ein reines Glied der l-Citronellalreihe ist das aus Rosenöl isolirbare *l-Rhodinol*[2]), welches bei der Behandlung mit Beckmann's Oxydationsgemisch *l-Citronellal* (auch in geringer Menge in Rosenöl vorhanden) und *l-Citronellsäure* giebt. Letztere siedet unter 14 mm Druck bei 143 bis 144°. Die Drehung der optisch isomeren Säuren im 1 dcm-Rohre ist $+6° 5'$ und $-6° 15'$. Das *Reuniol* aus Réunion-Germaniumöl enthält ein Gemenge von d- und l-Citronellol, in welchem die letztere überwiegt[2]). Das bei Oxydation erhaltene Citronellal gab ein Semicarbazon, dessen Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren auf 96° sich steigern liefs. Es ist wohl dies der Schmelzpunkt des racemischen Citronellalsemicarbazons. Das erhaltene Citronellsäuregemisch siedet unter 15 mm Druck bei 145 bis 147° und zeigt die Drehung in 1 dcm-Rohr $-2° 55'$. Barbier u. Bouveault[3]) glauben bei der Oxydation des Reuniols ein Gemisch aus Citronellal und Menthon erhalten zu haben. Nach den Schmelzpunkten der Semicarbazone zu urtheilen enthielt das Gemisch viel Isopulegon, aber kein Menthon. Ihre aus dem angenommenen Uebergang von Citronellal in Menthon gezogenen theoretischen Schlüsse werden demnach hinfällig. *Ht.*

Alexander Ginsberg. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf monocyklische tertiäre Alkohole der Terpenreihe[4]). — Bei Verfassers Versuchen, das Methan-1-2-8-triol mit Essigsäureanhydrid zu dehydratiren, erwies sich, dafs nur das tertiär gebundene Hydroxyl sich entfernen liefs, weshalb die Untersuchung auf

[1]) Ber. **30**, 33—38. — [2]) JB. f. 1896, S. 1492. — [3]) JB. f. 1896, S. 1502 ff. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 249—260; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 417—419.